

**ODMR- UND ODENDOR-UNTERSUCHUNGEN
AM ANGEREGTEN TRIPLETTZUSTAND VON
CHINOXALIN UND P-DICHLORBENZOL
IN EINKRISTALLINER MATRIX**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian von Borczyskowski
aus
Husum

1977

ODMR- UND ODENDOR-UNTERSUCHUNGEN
AM ANGEREGTEN TRIPLETTZUSTAND VON
CHINOXALIN UND P-DICHLORBENZOL IN EINKRISTALLINER MATRIX

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian von Borczyskowski
aus
Husum



1. Gutachter: Prof. Dr. K. Möbius

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Stehlik

Tag der mündlichen Prüfung: 23.9.1977

Tag der Promotion:

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. EINLEITUNG	1
2. HYPERFEINWECHSELWIRKUNGEN IM TRIPLETTZUSTAND UND IHR OPTISCHER NACHWEIS	5
2.1 Vergleich magnetischer Resonanzexperimente im Triplettzustand	5
2.2 Optische Nachweismethoden magnetischer Resonanz im Hochfeld	8
2.2.1 Optische Detektion von magnetischer Resonanz (ODMR)	8
2.2.2 Optische Detektion von ENDOR (ODENDOR)	10
2.3 Optische Elektronenspin-Polarisation als Voraussetzung des optischen Nachweises von magnetischer Resonanz	11
2.3.1 Kinetik der Moleküle Chinoxalin und p-DCB	12
2.3.2 ODMR-Effekt	14
2.3.3 ODENDOR-Effekt	16
2.4 Grenzen des optischen Nachweises	17
3. EXPERIMENTELLER AUFBAU	19
3.1 ODENDOR-Spektrometer	19
3.1.1 X-Band ESR-Kanal	20
3.1.2 NMR-Kanal	22
3.1.3 Resonator	23
3.1.4 Kryostat	24
3.1.5 Optischer Strahlengang und Nachweis	25
3.2 Zonenreinigung	26
3.3 Probenvorbereitung	27
3.3.1 Kristallstruktur	27
3.3.2 Einkristallherstellung	28

	Seite
4. THEORIE DER FEIN- UND HYPERFEINSTRUKTUR	30
4.1 Feinstruktur	30
4.2 Hyperfeinstruktur	32
4.3 Quadrupolwechselwirkung	36
5. AUSWERTUNG	38
5.1 ODMR-Spektren	39
5.2 Transformation in das Molekülachsen- system	41
5.3 ODENDOR-Spektren	41
5.4 Rechenprogramme	42
6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	45
6.1 Optische Spektren und Nullfeld-ODMR	45
6.1.1 Charakterisierung der Hochfeld-ODMR des Chinoxalin	47
6.1.2 Optische Spektren und ODMR des p-DCB	54
6.2 Ergebnisse der ODMR	60
6.2.1 Chinoxalin-Feinstruktur, Orien- tierung, g-Tensor	60
6.2.2 p-DCB-Feinstruktur, Orientierung, g-Tensor	65
6.3 Charakterisierung des ODENDOR	67
6.3.1 Chinoxalin	67
6.3.2 p-DCB	73
6.4 Hyperfeinstruktur der Protonen	75
6.4.1 Chinoxalin	75
6.4.2 p-DCB	78
7. DISKUSSION	79
7.1 Berechnung der ODENDOR-Effekte	79
7.2 Externe Schweratomeffekte auf Feinstruk- tur und g-Tensor	79

	Seite
7.3 Hyperfeinwechselwirkungen im Chinoxalin	82
7.3.1 Spindichten	83
7.3.2 Anisotrope Hyperfeinwechselwirkung	85
7.4 Aufhebung der Molekülsymmetrie	90
7.5 Hyperfeinstruktur der Matrixprotonen	93
7.6 Versagen des ENDOR-Nachweises von Stickstoff	94
7.7 Hyperfeinstruktur im p-DCB	98
7.7.1 Hyperfeinstruktur und Molekülgeometrie	99
7.7.2 Orbitalsymmetrie und Hyperfeinstruktur	101
8. LEVELANTICROSSING UND CROSS-RELAXATION IM TRIP-LETTZUSTAND	104
8.1 Levelanticrossing	106
8.2 Cross-Relaxation	108
8.3 Verbotene Kernspinübergänge	109
8.4 Experimentelle Ergebnisse	110
8.4.1 Levelanticrossing	110
8.4.2 Cross-Relaxation	114
8.4.3 Kernspinpolarisation durch verbotene Übergänge	115
9. ZUSAMMENFASSUNG	121
10. LITERATURVERZEICHNIS	123

1. EINLEITUNG

Der elektronisch angeregte Triplettzustand von organischen Molekülen und Molekulkristallen zeichnet sich gegenüber dem angeregten Singulettzustand durch die um einige Größenordnungen längere Lebensdauer aus. Dies hat seine Ursache in der Spinverbotenheit des Singulett-Triplett-Übergangs. Da die Spinmultiplizität des Triplettzustandes $2S + 1 = 3$ ist, sind an diesen metastabilen Zuständen Elektronenspinresonanzmessungen möglich [1].

Werden organische Molekulkristalle mit organischen Molekülen 'verunreinigt', so können diese Verunreinigungen lokalisierte Triplettzustände bilden, falls die Triplettenergie des Gasts tiefer als diejenige des Wirts liegt. Die Elektronenspinresonanz kann nun unter hauptsächlich zwei Gesichtspunkten betrieben werden. Zum einen lassen sich die Festkörpereigenschaften dieses Gast-Wirt-Systems (Defekt-Strukturen, Komplexe, Energietransport, kooperative Phänomene) untersuchen. Zum anderen können die Eigenschaften des „isolierten“ Gastmoleküls im Vordergrund des Interesses stehen.

Die Untersuchungen an isolierten Molekülen konzentrieren sich auf die Bestimmung der Kinetik sowie der Fein- und Hyperfeinstruktur. Die Kenntnis der Kinetik - hierunter wird die Be- und Entvölkerung eines angeregten Triplettzustandes verstanden - gibt Aufschluß über die Mechanismen der Spin-Bahnkopplung als Ursache für den Triplett-Singulett-Übergang und über die vibronischen Relaxationen. Man erhält primär Informationen über die Symmetrie der beteiligten elektronischen Zustände.

Durch die Fein- und Hyperfeinstruktur einschließlich Kernquadrupolwechselwirkungen werden die Elektronen-Wellenfunktionen beschrieben. Die Fein- und Hyperfeinstruktur werden durch die Verteilung der im Triplettzustand ungepaarten Elektronen bestimmt. Dabei wird die Feinstruktur durch die Ver-

teilung über das gesamte Molekül bestimmt, während die Hyperfeinstruktur vorwiegend durch die daraus resultierenden lokalen Spindichten gekennzeichnet ist. Im Gegensatz zur Feinstruktur beschreibt die Quadrupolwechselwirkung durch den elektronischen Feldgradiententensor vorwiegend die lokale Ladungsverteilung der Elektronen.

Diese Wechselwirkungen erlauben jedoch nicht nur die Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen, sondern ermöglichen - durch Variation der Orientierung eines Kristalls in einem äußeren Feld - die Bestimmung der Lage eines Moleküls in einem Kristall (Feinstruktur), sowie der Geometrie eines Moleküls (Hyperfeinstruktur). Außerdem können die Orientierungen der Wechselwirkungstensoren relativ zueinander bestimmt werden.

Die Bestimmung der Hyperfeinstruktur organischer Moleküle in unterschiedlichen elektronischen Zuständen ist Voraussetzung und Grundlage theoretischer Molekülorbitalrechnungen. Die Untersuchungen dieser Arbeit zielen daher darauf ab, Fein- und Hyperfeinwechselwirkungen in organischen, isolierten metastabilen Triplettzuständen zu bestimmen, um damit einen Beitrag zur molekültheoretischen Behandlung auch größerer organischer Moleküle zu leisten. Von besonderem Interesse ist hierbei die Molekülklasse der Azaaromaten - zu der das Molekül Chinoxalin zählt, da auf Grund des Quadrupolmoments des Stickstoffs die Kernquadrupolwechselwirkung prinzipiell der Messung zugänglich sein sollte. Obwohl der Triplettzustand des Chinoxalins intensiv untersucht wurde, ist eine vollständige Bestimmung der Hyperfeinstruktur der Protonen und von ^{14}N bisher nicht durchgeführt worden.

Eine häufig auftretende Fragestellung in der Spektroskopie angeregter Triplettzustände ist die Bestimmung der Symmetrie des Triplettzustandes sowie die Untersuchung der Geometrieänderungen der Moleküle durch die Anregung in den Triplettzustand. Herausragendes Beispiel hierfür ist die Aufhebung der

Axialsymmetrie [2] und Planarität [3] von Benzol im angeregten Triplettzustand. Auch für Benzolderivate werden Änderungen der Geometrie erwartet [4]. Am p-DCB wurde daher die bisher nicht bekannte Hyperfeinwechselwirkung der Protonen bestimmt, da diese empfindlich auf Änderungen der Symmetrien von Orbitalfunktionen reagiert.

Vollständige Information über die Quadrupol- und Hyperfeinstruktur sind im Falle von organischen Molekülen geringer Symmetrie nur durch Elektron-Kern-Doppelresonanz-Verfahren auf Grund der gegenüber Einfachresonanzmethoden erhöhten spektralen Auflösung erhältlich. *

Durch ENDOR-Messungen in einem äußeren Magnetfeld kann nun prinzipiell der gesamte Hyperfein- und Quadrupoltensor einschließlich der Orientierung der Hauptachsen relativ zum Hauptachsensystem der Feinstruktur bestimmt werden.

Bisherige ENDOR-Messungen an Triplettzuständen im Hochfeld wurden fast ausschließlich an Molekülen mit Lebensdauern größer als eine Sekunde durch den Nachweis der Absorption von Mikrowellen durchgeführt. Bei Molekülen mit einer Lebensdauer kleiner als etwa 100 msec werden ENDOR-Messungen durch Mikrowellen Nachweis auf Grund geringer Spinkonzentration schwer zugänglich [5]. Hier bietet sich - ähnlich wie im Nullfeld [6] - bei Molekülen mit hinreichend großen strahlenden Raten der optische Nachweis der magnetischen Resonanz (ODMR, ODENDOR) an. Für die in der Matrix p-DBB kurzlebigen Moleküle Chinoxalin (48 msec) und p-Dichlorbenzol (38 ms) wurde daher der optische Nachweis - der für ENDOR im Hochfeld zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur noch nicht berichtet worden war - eingesetzt. Da es sich um eine relativ neue Methode handelt, liegt ein gewisser Schwerpunkt der Arbeit auf methodischen Fragestellungen und Problemen dieser spektroskopischen Methode.

Bisher wurde davon ausgegangen, daß die Messungen an isolierten, d.h. von Wechselwirkungen mit der Umgebung unabhängigen Molekülen möglich ist. Fast alle Untersuchungen zeigen jedoch, daß dies im Festkörper nur in seltenen Fällen der Fall ist. Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit die Hyperfeinwechselwirkungen sind, kann zumindest zur Deutung der Spektren und zur Optimierung der experimentellen Bedingungen auf eine Diskussion auch von Festkörpereigenschaften des Triplettzustandes nicht verzichtet werden.

2. HYPERFEINWECHSELWIRKUNGEN IM TRIPLETTZUSTAND UND IHR OPTISCHER NACHWEIS

Bereits ohne äußeres Feld ist der Triplettzustand in drei Unterniveaus aufgespalten. Diese Aufspaltung wird hauptsächlich verursacht durch die dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen. Das Vorhandensein schwerer Kerne (z.B. ^{79}Br , ^{81}Br) bedeutet allerdings, daß auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erhebliche Beiträge zur Nullfeldaufspaltung leistet [7]. Die den Subniveaus zuzuordnenden Eigenfunktionen sind auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung Mischungen von Singulett- und Triplettwellenfunktionen [7]. Das an sich spinverbotene Inter-System-Crossing wird dadurch erlaubt und die Triplettzustände werden entsprechend ihren jeweiligen Symmetrien be- und entvölkert.

2.1 Vergleich magnetischer Resonanzexperimente im Triplettzustand

Im Nullfeld besitzt die Hyperfeinwechselwirkung in der Basis der Nullfeldfunktionen nur Nebendiagonalelemente, da die Erwartungswerte $\langle S_i \rangle$ gleich null sind. Die Quadrupolwechselwirkung aber besitzt in der gleichen Basis Diagonalelemente, die Aufspaltung der Kernzustände durch die Quadrupolwechselwirkung ist identisch in den unterschiedlichen elektronischen Spinzuständen. Dadurch sind die Mikrowellenübergänge mit $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = 0$ frequenzentartet und somit ist die Quadrupolkopplung in 1. Ordnung der Messung nur durch die NMR zugänglich.

Erst in 2. Ordnung erhält man auf Grund der Nebendiagonalelemente der HFS für die einzelnen Elektronenspinzustände unterschiedliche Energiebeiträge. Die Mischung der Wellenfunktionen durch die Nebendiagonalelemente der HFS läßt die in 1. Ordnung „verbotenen“ ESR-Übergänge zu, d.h. $\Delta m_I \neq 0$ ist „erlaubt“. Nur durch diese Effekte 2. Ordnung ist es möglich, die größten Komponenten der Hyperfeinwechselwirkungen und die

Quadrupolwechselwirkungen durch ODMR und ODENDOR im Nullfeld zu bestimmen [5].

Da für ^{14}N in aromatischen Molekülen $A_{\perp}/2E$ für die größten Mischungsbeiträge durch die Hyperfeinwechselwirkung sorgt, konnte bisher aus Intensitätsgründen nur der in der Ebene liegende Quadrupolübergang $\nu_{\perp}$ gemessen werden. Diese Einschränkung konnte jedoch mit ODNQR durch gepulste Laseranregung und mehrfachem Populationstransfer für Phenazin- d_8 inzwischen überwunden werden [8].

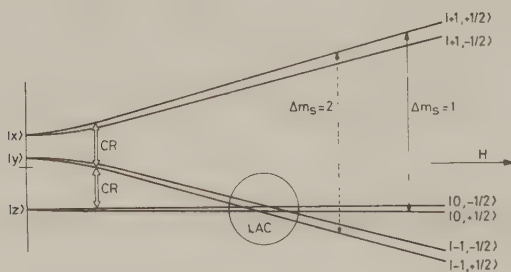


Abb. 2.1 Termschema der Triplettsubniveaus unter Berücksichtigung eines Kernspins $I = 1/2$

Das Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes H_0 fügt der Nullfeldenergie die Elektronenzeemanenergie und die Kernzeemanenergie hinzu (Abb. 2.1). Der Erwartungswert $\langle S_z \rangle$ wird von null verschieden und für $H \rightarrow \infty$ (Hochfeldnäherung) sind S und I entlang H_0 quantisiert. Dadurch wird die Hyperfeinwechselwirkung in 1. Ordnung zugänglich und kann durch ESR oder - zur Verbesserung der spektralen Auflösung - durch ENDOR vollständig bestimmt werden. Der Quadrupoltensor kann bei vollständiger Analyse der HFS durch ENDOR bestimmt werden.

Vergleicht man die magnetischen Resonanzexperimente im Nullfeld und im Hochfeld bezüglich der zugänglichen Informationen über die Hyperfein- und Quadrupolstruktur, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

Nullfeld

- HFS Effekt 2. Ordnung
(nur große Komponenten
meßbar)
- Vollständiger Quadrupol-
tensor in ODMR, ODENDOR
oder ODNQR bei minde-
stens einer großen HFS-
Komponente (z.B. keine
Deuteriumquadrupolkopplung
zugänglich)

Hochfeld

- Vollständige HFS und Quadru-
polwechselwirkung einschließ-
lich Orientierung der zuge-
hörigen Hauptachsen durch
ESR und ENDOR

Ein methodischer Nachteil der Hochfeldverfahren ist die Notwendigkeit der Verwendung von Einkristallen und das Vorhandensein geeigneter einkristalliner Wirte.

Zur Bestimmung der vollständigen Hyperfeinwechselwirkungen ist der Übergang zum Hochfeld unerläßlich. Für die Bestimmung der Hauptwerte der Quadrupolwechselwirkung allein sind in den meisten Fällen die Nullfeldmethoden vorteilhafter, da eine Analyse der vollständigen HFS nicht notwendig ist.

So ist die Hochfeldmethode - sofern Einkristalle eingesetzt werden können- zwar das universellere Verfahren, jedoch überwiegen die experimentellen Schwierigkeiten in vielen Fällen diejenigen der Nullfeld-Verfahren. Auf Grund des vollständigeren Informationsgehalts der Hochfeldmethoden ist es erstrebenswert, einen Teil der experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden. Ein Schritt dazu ist die Zugänglichkeit auch kurzlebiger Triplettzustände durch den optischen Nachweis magnetischer Resonanz.

Neben den MW-induzierten Übergängen sind bei der magnetischen Resonanz im Hochfeld zwei Feldbereiche von besonderem Interesse (Abb. 2.1):

- (1) Der Bereich, in dem sich in Abhängigkeit vom äußeren Feld zwei Triplettsubniveaus kreuzen,
- (2) der Bereich, in dem die Energieabstände jeweils zweier Subniveaus äquidistant sind.

In beiden Fällen ist es möglich, daß beim Vorhandensein von Elektronenspinpolarisation eine Änderung dieser Spinpolarisation und damit der Phosphoreszenz beim Level-Crossing / Level-Anti-Crossing (LAC) bzw. durch Cross-Relaxation (CR) beobachtet werden kann [9]. Dies geschieht ohne Einstrahlung von Mikrowellen.

2.2 Optische Nachweismethoden magnetischer Resonanz im Hochfeld

Die steady-state Spinkonzentration in einem metastabilen Tripletzzustand wird durch die Lebensdauer dieses Zustandes begrenzt. Der Nachweis mit üblichen ESR-Spektrometern erfordert $10^{11} \dots 10^{12}$ Spins / 1 Gauß Linienbreite [10]. Experimente zeigen, daß es schwierig ist, Tripletzzustände mit Lebensdauern kleiner als 10 msec mit konventioneller ESR nachzuweisen [11].

2.2.1 Optische Detektion von magnetischer Resonanz (ODMR)

1967 wurde von Sharnoff [12] und Kwiram [13] gezeigt, daß die Einstrahlung von Mikrowellen eine Änderung der Phosphoreszenzintensität zur Folge haben kann. Die Anwendung des zunächst im Magnetfeld durchgeführten optischen Nachweises von magnetischer Resonanz im Nullfeld wurde von Schmidt und v. d. Waals [6] 1967 durchgeführt.

Durch den optischen Nachweis ist eine Empfindlichkeitssteigerung zu erwarten, falls für jedes absorbierte Mikrowellenquant ein Photon emittiert wird.

Der optische Nachweis magnetischer Resonanz im Feld hat sich vor allem auf kurzlebige Triplettzustände ($\tau < 100$ msec) konzentriert. Es handelt sich hierbei vor allem um Messungen am Benzophenon [9,14,15], halogenierten Benzolen [16,17], halogenierten Naphthalinen [18,19] sowie p-Benzochinon [20] und Benzil [21].

Das Prinzip des optischen Nachweises von magnetischer Resonanz soll unter Vernachlässigung der Spin-Gitter-Relaxation an einem einfachen Modell erläutert werden (Abb. 2.2).

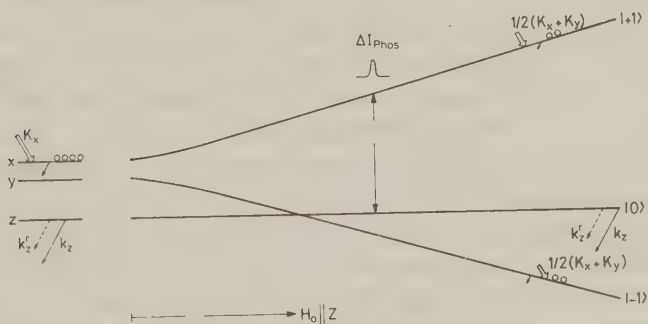


Abb. 2.2 Prinzip des optischen Nachweises von magnetischer Resonanz

Die Spin-Bahn-Kopplung, die für die Mischung der Singulett- und Triplettwellenfunktionen verantwortlich ist, sorgt für eine selektive Be- und Entvölkerung der Triplettsubniveaus. Das Anlegen eines äußeren Feldes führt zur Mischung der Nullfeldfunktionen und damit auch der kinetischen Raten (Abb. 2.2).

Die Phosphoreszenzintensität beträgt

$$I \sim \sum_{i=1}^3 k_i^r N_i \quad (2.1)$$

wobei k_1^r die strahlende Rate und $N_i = K_i/k_i$ die Population des i -ten Subniveaus ist. Die sättigende Einstrahlung eines Mikrowellenübergangs bedeutet eine Gleichbesetzung der beteiligten Niveaus 1 und 2. Die Phosphoreszenzänderung beträgt dann [22]

$$\Delta I \sim (k_1^r - k_2^r) \Delta N \quad (2.2)$$

2.2.2 Optische Detektion von ENDOR (ODENDOR)

Strahlt man - wie in Abb. 2.3 angedeutet - zusätzlich zu einem Mikrowellenfeld ein geeignetes RF-Feld ein, so sind $\Delta m_I = \pm 1$ Übergänge möglich. Diese Resonanzmethode (ENDOR) ist immer dann angebracht, wenn entweder die spektrale Auflösung der ESR-Methode nicht mehr ausreicht, oder aber die in der ESR in 1. Ordnung nicht zugänglichen Kernspinübergänge nachgewiesen werden sollen. Da bereits für die Elektronenspinübergänge der Mikrowellennachweis durch die Triplettlebensdauern begrenzt ist, gilt dies erst recht für ENDOR, denn der ENDOR-Effekt beträgt nur einige Prozent des ESR-Signals. Bisherige ENDOR-Messungen durch MW-Nachweis wurden daher fast ausschließlich an Molekülen mit Lebensdauern größer als 1 sec durchgeführt [23]. Ausnahmen sind Anthracen (42 msec) [24] und Chinoxalin -d₆ (427 msec) [25].

Optischer Nachweis von ENDOR (ODENDOR) wurde im Nullfeld bereits 1969 [26] berichtet und an einer Reihe weiterer Azaaromaten [8,27-31], halogenierter Kohlenwasserstoffe [4,5] und Benzophenon [33] fortgesetzt. Da jedoch im Nullfeld $\langle S \rangle$ gleich null ist, erweisen sich ENDOR-Messungen im Nullfeld nur als geeignet, die größten HFS-Kopplungen sowie einige Quadrupolübergänge zu messen [5].

Bis zum Beginn dieser Arbeit (1974) waren ODENDOR-Ergebnisse im Hochfeld noch nicht veröffentlicht worden. 1975 wurde über

Protonen-ODENDOR im p-Benzochinon [34], 1976 über Protonen-ODENDOR im 2,3-Dichlororchinoxalin und Benzil [35] und über ^{13}C -ODENDOR in p-Benzochinon [36] berichtet.

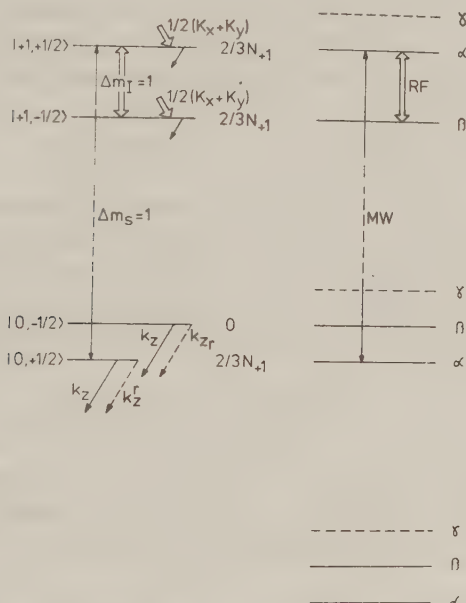


Abb. 2.3 Prinzip des optischen Nachweises von ENDOR

2.3 Optische Elektronenspin-Polarisation als Voraussetzung des optischen Nachweises von magnetischer Resonanz

Sowohl die strahlenden als auch die strahlungslosen Übergänge zwischen T_1 und S_0 werden durch die Kopplung des Orts- und Spinraumes erlaubt. Dies geschieht durch den Spin-Bahn-Kopplungsoperator $\mathcal{H}_{SO}$.

Wie bereits angedeutet, sind zum optischen Nachweis unterschiedliche strahlende Raten und Populationen der beteilig-

ten Niveaus erforderlich. Hierbei sind zwei Grenzfälle zu betrachten.

- (1) Die Subniveaus befinden sich im thermischen Gleichgewicht auf Grund schneller Spin-Gitter-Relaxationen. Der ODMR-Effekt wird dann allein auf Grund unterschiedlicher strahlender Raten und der Populationsdifferenzen auf Grund der Boltzmannverteilung beschrieben. Eine Diskussion dieses Falles findet man bei Sharnoff [37].
- (2) Die Subniveaus sind thermisch voneinander isoliert. Die steady-state Spin-Population wird dann durch die Selektivität der Spin-Bahn-Kopplung beschrieben. Die dadurch zu erwartende optische Elektronenspin-Polarisation wurde erstmalig von Schwoerer und Wolf 1966 beobachtet [38].

Experimentell wurde in dieser Arbeit annähernd Fall (2) realisiert, da bei Temperaturen < 1.8 K die Spin-Gitter-Relaxation zu vernachlässigen ist [39]. Man sollte jedoch nicht außer Acht lassen, daß zusätzliche Spin-Gitter-Relaxation in gewissen Fällen zu besseren ODMR-Effekten führen kann als (2).

Eine möglichst quantitative Bestimmung der zu erwartenden ODMR- und ODENDOR-Effekte ist notwendig, um a) die für den optischen Nachweis geeigneten Moleküle auszuwählen, und b) um bei Messungen im Feld die optimalen Orientierungen des Kristalls vorherzusagen.

2.3.1 Kinetik der Moleküle Chinoxalin und p-Dichlorbenzol

Durch gezielte Auswahl von Wirtskristallen kann die Kinetik und damit der ODMR und ODENDOR-Effekt optimiert werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind mit den gewählten Achssystemen in Abb. 2.4 dargestellt. Es handelt sich bei beiden angeregten Triplettzuständen um $\pi\pi^*$ -Zustände

[7]. Die Energie der 1. angeregten Triplettzustände ist in Tabelle 2.1 ebenso angegeben worden wie die Nullfeldaufspaltungen. Der große Unterschied in den Nullfeldaufspaltungen von p-DCB und p-DBB ist auf nicht zu vernachlässigende Spin-Bahn-Kopplungsbeiträge der Bromkerne zurückzuführen [40].

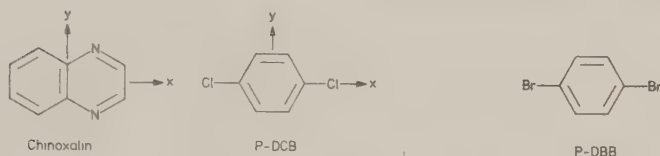


Abb. 2.4 Gast- und Wirtsmoleküle mit den gewählten Achsenzeichnungen

Tabelle 2.1 Feinstrukturdaten

Gast/Wirt		$P_{00} [\text{cm}^{-1}]$	$D [\text{GHz}]$	$E [\text{GHz}]$
Chinoxalin/Durol	a)	21640	± 3.049	∓ 0.591
Chinoxalin/p-DBB	b)		± 2.909	∓ 0.573
p-DCB/Xylol	c)	27412	$\pm 4,324$	∓ 0.685
p-DCB/DBB	d)	28855	4.434	- 0.861
p-DBB/Xylol	c)	27315	± 8.055	∓ 1.800
/DBB	e)	27910		
a) Ref. [6]		d) Ref. [16]		
b) Ref. [42]		e) Ref. [51]		
c) Ref. [40]				

Die Kinetik ist im Nullfeld bestimmt worden (Tabelle 2.2). Die Raten für den Hochfeldfall lassen sich daraus berechnen. Da die Hochfeldfunktionen Linearkombinationen der Nullfeld-

funktion sind, sind auch die Raten Linearkombinationen der Nullfeldraten.

Die in Tabelle 2.2 angeführten kinetischen Daten für Chinoxalin zeigen eine starke Wirtsabhängigkeit.

Tabelle 2.2 Kinetische Daten

		K	k^r	$k[\text{sec}^{-1}]$	$\tau[\text{sec}]$	N
Chinoxalin/ Durol a)	x	1	1	11.1	0.090	1
	y	0.022	0.02	0.59	1.695	0.41
	z	0.025	0.015	0.4	2.500	0.69
Chinoxalin/ p-DBB b)	x	1	1	27	0.037	1
	y	0.1	1	9.3	0.108	0.29
	z	0.14	4.4	26	0.038	0.15
p-DCB/ Xylol c)	x	1	1.2	7	0.143	1
	y	1	50	71.5	0.014	0.1
	z	0.04	1	0.68	1.471	0.41

a) Ref. [106] b) Ref. [42] c) Ref. [40]

Es ist bekannt, daß durch intermolekulare Spin-Bahn-Kopplungen die Kinetik beeinflußt werden kann [7]. Dies gilt besonders dann, wenn schwere Kerne wie ^{85}Br und ^{87}Br ($\lambda_K = 2.460 \text{ cm}^{-1}$) vorhanden sind [41]. Der Triplettzustand des Chinoxalins wird fast ausschließlich über die $S_0 \rightarrow T_1$ Anregung des p-DBB-Wirts bevölkert [42].

2.3.2 ODMR-Effekt

Die Berechnung der ODMR- und ODENDOR-Effekte soll für das steady-state-Experiment erfolgen, d.h. unter kontinuierlicher Anregung und Mikrowellensättigung.

Mehrere Autoren berechnen die ODMR- und ODENDOR-Effekte. Bis auf [43] beschränken sich alle Ansätze auf ein 2-Niveau-System [22,44,5]. Außer in [5] wird der Einfluß der Spin-Gitter-Relaxation vernachlässigt. Es wird angenommen, daß die induzierte MW- oder RF-Rate größer als alle Raten K_i , k_i , k_i^r des Triplettsystems sind (Sättigung).

In der vorliegenden Arbeit soll die Berechnung der zu erwartenden Effekte einzig auf die Auswahl der Molekül-Kristall, Systeme, sowie die Vorherbestimmung optimaler Orientierungen gerichtet sein. Für den Fall der Hochfeld-ODMR kann nicht darauf verzichtet werden, ein 3-Niveau-System zu berechnen, da durch die Mischung der Nullfeldfunktionen die Zustände $|+1\rangle$ und $|-1\rangle$ die gleiche Kinetik besitzen. Es werden folgende Annahmen gemacht:

- (1) $W_e \gg W_n = 0$ (Vernachlässigung der Spin-Gitter-Relaxation)
- (2) $P_{HF} \gg K_j, k_j^r, k_j$ (Sättigung)
- (3) $K_{+1} = K_{-1}; k_{+1} = k_{-1}; k_{+1}^r = k_{-1}^r$ (Hochfeldnäherung)
- (4) $N_{j\alpha} = N_{j\beta}$ (keine Kernspin-Polarisation)

Abb. 2.3 zeigt das Energieniveauschema für den Fall $S = 1$ und $I = 1/2$. Die Phosphoreszenzintensitäten ohne und mit Mikrowelleneinstrahlung sind dann

$$I_O \sim k_a^r (N_{a\alpha} + N_{a\beta}) + k_b^r (N_{b\alpha} + N_{b\beta}) + k_c^r (N_{c\alpha} + N_{c\beta}) \quad (2.3)$$

$$I_{ESR} \sim k_c^r (N'_{a\alpha} + N_{a\beta}) + k_b^r (N'_{a\alpha} + N_{b\beta}) + k_c^r (N_{c\alpha} + N_{c\beta}) \quad (2.4)$$

Mit $N_j = \frac{K_j}{K_j}$ erhält man dann die relative Änderung des Phosphoreszenzsignals bei Mikrowelleneinstrahlung [43]

$$\frac{I_{ESR} - I_O}{I_O} \sim \frac{(K_b k_a - K_a k_b) (k_b k_a^r - k_a k_b^r) k_c}{(k_a + k_b) (K_a k_a^r k_b k_c + K_b k_b^r k_a k_c + K_c k_c^r k_a k_b)} \quad (2.5)$$

Bisher wurde davon ausgegangen, daß nur ein Kernspin vorhanden ist. In Wirklichkeit besteht eine im allgemeinen inhomogen verbreiterte ESR-Linie aus einer Vielzahl von Übergängen auf Grund unaufgelöster HFS. Durch Einstrahlung von Mikrowellen wird nur ein Teil dieser Übergänge gesättigt, hingegen wird die Phosphoreszenzintensität durch sämtliche angeregten Moleküle bestimmt. Außerdem kann stets nur ein Teil der Moleküle (Fehlorientierungen, mehrere Moleküle in der Einheitszelle) zum ODMR-Signal beitragen. Zur Phosphoreszenz hingegen tragen sämtliche Moleküle einschließlich Verunreinigungen und Streulicht bei. Im Experiment wird daher das beobachtete ODMR-Signal stets kleiner als das berechnete sein.

2.3.3 ODENDOR-Effekt

ODENDOR-Effekte wurden in der Literatur nur für 2-Niveau-Systeme berechnet [35,44,5]. Der in 2.3.2 für den ODMR-Effekt eingeschlagene Weg wird hier nun auch für die Systeme ($S = 1$, $I = 1/2$) und ($S = 1$, $I = 1$) besprochen.

Strahlt man wie in Abb. 2.3 dargestellt zusätzlich einen NMR-Übergang im Elektronenniveau a ein, so ist die Phosphoreszenzintensität

$$I_{\text{ENDOR}} \sim k_a^r (N_{a\alpha}'' + N_{a\alpha}') + k_b^r (N_{a\alpha}'' + N_{b\beta}) + k_c^r (N_{c\alpha} + N_{c\beta}) \quad (2.6)$$

Nach einigen algebraischen Umformungen erhält man dann

$$\frac{I_{\text{ENDOR}} - I_{\text{ESR}}}{I_{\text{ESR}}} \sim \quad (2.7)$$

$$\frac{(K_b k_a - K_a k_b) (k_b k_a^r - k_a k_b^r)}{k_a (2k_a + k_b) \left\{ k_a^r \left(K_a \left(2 + 1 \frac{k_b}{k_a} \right) + K_b \right) + k_b^r \left(K_b \left(2 + 1 \frac{k_a}{k_b} \right) + K_a \right) + 2k_c^r K_c \frac{(k_c + k_b)}{k_c} \right\}}$$

$\begin{array}{c} \text{③} \text{ ②} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{③} \text{ ②} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{③} \end{array}$

Für den Fall $I = 1$ müssen die eingekreisten Faktoren eingesetzt werden. Das bedeutet, daß der ODENDOR-Effekt für ein Kernsystem $I = 1$ im allgemeinen geringer sein wird als für ein Kernsystem $I = 1/2$. Vergleicht man die Gleichungen (2.7) und (2.5), so sieht man sofort, daß die Änderung des ODENDOR-Signals stets das gleiche Vorzeichen wie das des ODMR-Signals hat.

2.4 Grenzen des optischen Nachweises

Die größere Empfindlichkeit des optischen Nachweises von magnetischer Resonanz gegenüber dem Mikrowellennachweis beruht darauf, daß für ein absorbiertes Mikrowellenquant ein Photon emittiert werden kann. Durch geeignete MW-Pulsmethoden [11] kann daher die Grenzempfindlichkeit von 10^{11} Spins (ESR) auf 10^4 Spins heraufgesetzt werden [11]. In vielen organischen Molekülen wird der Triplettzustand jedoch überwiegend durch nicht-strahlende Prozesse entvölkert, oder es findet keine optische Elektronenspinpolarisation statt, wodurch jeweils die Nachweisgrenze herabgesetzt wird. Beim Vorhandensein eines äußeren Feldes werden die ODMR- und ODENDOR-Effekte extrem auf Grund der Mischung der Wellenfunktion von der Orientierung des Magnetfeldes zum Molekülachsensystem abhängen. Im allgemeinen wird es daher Winkelbereiche geben, die der Messung nicht zugänglich sein werden.

Ein Vorteil des konventionellen ESR-Nachweises ist die Ausnutzung des gesamten Raumwinkels, in den Mikrowellenquanten ausgestrahlt werden. Beim optischen Nachweis hingegen wird nur unter einem durch Blenden festgelegten Raumwinkel beobachtet. Das Verhältnis des nutzbaren zum gesamten Raumwinkel beträgt typischerweise 10^{-2} . Beim optischen Nachweis wird die longitudinale Magnetisierung, beim Mikrowellennachweis die transversale Magnetisierung nachgewiesen. Die Unterschiede im Nachweis der Magnetisierungen hat Konsequenzen für die Anwendung von Modulationstechniken. Die longitudinale Magne-

tisierung zerfällt mit T_1 . Die Spin-Gitter-Relaxation ist jedoch bei Temperaturen kleiner 1.8 K vernachlässigbar. T_1 wird dann durch die Lebensdauern bestimmt und beträgt daher msec bis sec. Beim optischen Nachweis können daher nur Modulationsfrequenzen $\ll 1$ kHz angewandt werden. Die transversale Magnetisierung zerfällt mit T_2 , das durch die homogen verbreiterte Linienbreite gegeben ist. Diese ist in Festkörpern größer als 1 MHz (ESR) bzw. 1 kHz (NMR).

Abschließend ist noch ein nicht zu unterschätzender experimenteller Vorteil des optischen Nachweises zu nennen: Entkopplung vom Klystronrauschen, Diodenrauschen, von Vibrationen des Resonators und nicht-strahlenden paramagnetischen Verunreinigungen.

3. EXPERIMENTELLER AUFBAU

3.1 ODENDOR-Spektrometer

Schwerpunkte bei der Konzeption eines ODENDOR-Spektrometers waren

- (1) die Konstruktion eines Mikrowellenresonators, mit dem bei Heliumtemperaturen der optische Nachweis von ENDOR an angeregten Triplettzuständen möglich ist. Es sollte eine Kristalldrehung durchführbar sein, sowie auch der MW-Nachweis zumindest von ESR an angeregten Triplettzuständen möglich sein.
- (2) der Aufbau eines optischen Strahlengangs für die Anregung und den Nachweis.

zu (1) Wichtigste Randbedingungen bei der Konzeption des Spektrometers waren das Vorhandensein einer X-Band-Mikrowellenapparatur sowie die Verwendung eines Magneten mit einem Polabstand von 60 mm (AEG). Da zum optischen Nachweis von magnetischer Resonanz i.a. zumindest Temperaturen des flüssigen Heliums erforderlich sind, standen - bedingt durch den relativ geringen Polabstand - zwei Kombinationsmöglichkeiten Kryostat-Resonator zur Auswahl:

- (a) ein Zylinderresonator, der sich auf Raumtemperatur befindet und in den ein mit Helium gefüllter Quarzfinger geführt wird,
- (b) ein Rechteckresonator, der in einen Heliumkryostaten getaucht wird.

Die Lösung (a) bringt Temperaturstabilitätsprobleme mit sich [45]. Sie erfordert außerdem zur Abschirmung der Wärmestrahlung weitere Quarzfinger im Resonator [45]. Dadurch wird die zur Streulichtminimierung erwünschte Orthogonalität der Beobachtungs- und Bestrahlungsrichtung erschwert. Es wurde daher die Lösung (b) realisiert.

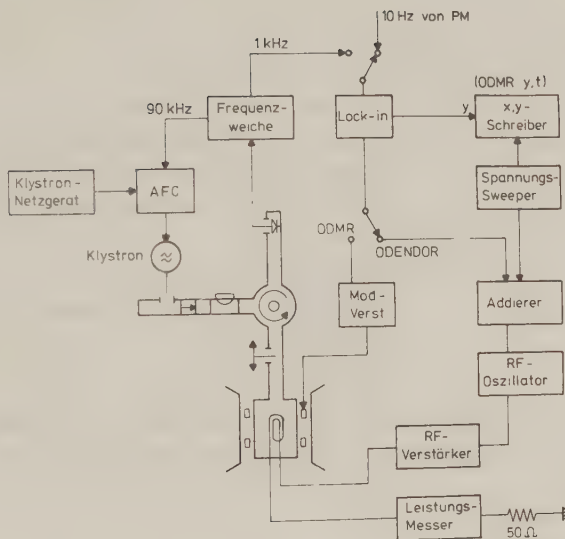


Abb. 3.2 ESR- und NMR-Kanal des ODMR/ODENDOR-Spektrometers

Die Klystron-Versorgung und -Regelung erfolgt über ein AEG X 20-Spektrometer, zu dem auch der Magnet gehört. Das 90 kHz-Regelsignal der AFC wurde über eine Frequenzweiche ausgekoppelt. Die abgegebene Leistung des Varian V 58C Klystrons betrug etwa 70 mW. Als Effektmodulation wurde für die ODMR eine Feldmodulation von einigen Hz verwendet. Die Modulationsspulen (2×120 Wicklungen) befinden sich im Heliumbad auf den Resonatorwänden. Die hohe Wicklungszahl wurde gewählt, um die Wärmeverluste herabzusetzen. Auf Grund eines Empfindlichkeitsvergleichs mit einem Varian E-line Spektrometer wurde die untere Grenze der nachzuweisenden Spins zu $2 \cdot 10^{12}$ Spins/Gauß Linienbreite (ZK 1 sec) bestimmt. Den Mikrowellen-Nachweis von deuteriertem Naphthalin im angeregten Triplettzustand zeigt Abb. 3.3. Der Magnet ist um eine vertikale Achse um $\pm 90^\circ$ drehbar.

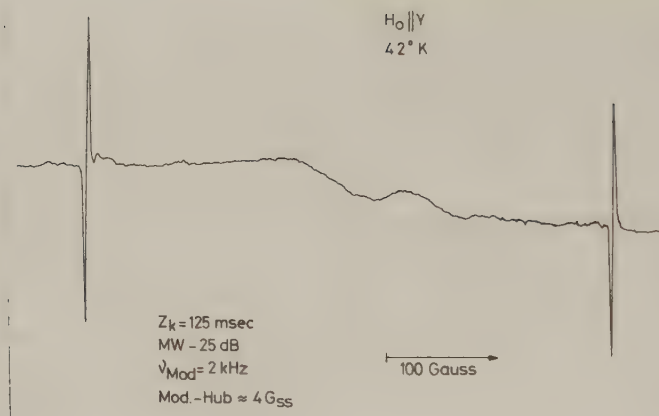


Abb. 3.3 Konventioneller Mikrowellennachweis des angeregten Triplettzustandes von Naphthalin- d_8 in Durol

3.1.2 NMR-Kanal

Der NMR-Kanal besteht aus einer zwischen 0.6 und 60 MHz breitbandigen Anordnung. Die NMR-Spule besteht aus einer abgewandelten Helmholtzanordnung [46] (Stabdurchmesser 1 mm) mit einer Induktivität von $L \approx 0.1 \mu H$. Sie wird mit einem RF-Oszillator HP 8601A (Hewlett-Packard) über einen 100 Watt-Breitbandverstärker (ENI 350L) angesteuert und mit einem 50Ω -Widerstand abgeschlossen. Die erreichbaren NMR-Felder am Probenort betragen damit etwa 0.17 Gauß im Laborsystem bei einer Leistung von 1 Watt. Der Oszillator wurde extern gesweept und frequenzmoduliert. Die Sweepspannung diente gleichzeitig als X-Ablenkung des X-Y Schreibers (HP 7004A).

3.1.3 Resonator ^{*)}

Aus Platzgründen wurde der H_{102} Rechteckresonator so in dem Finger des Kryostaten angebracht, daß $\vec{H}_{MW}$ horizontal im Laborsystem und dabei senkrecht zu $\vec{H}_0$ gerichtet ist. Die Anordnung des Beobachtungslichtleiters, der durch das Koppelloch geführt wird, sowie des Anregungslichtleiters und der drehbaren Kristallhalterung ist aus Abb. 3.4 ersichtlich.

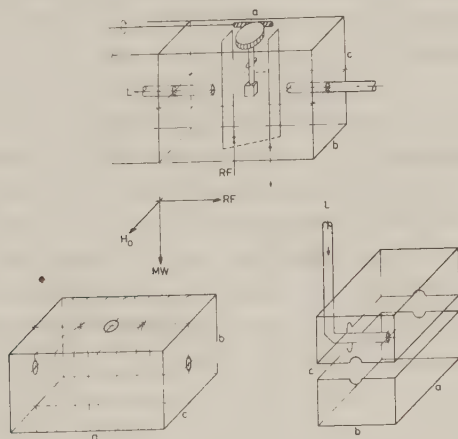


Abb. 3.4 H_{102} -Resonator mit ENDOR-Spulen, Lichtleitern und Kristallhalter. Links unten der Verlauf der Wandströme.

Die Kristalldrehung erfolgt über eine Schnecke-Schneckenrad-Kombination mit der Übersetzung 10:1. In eine Fassung im Schneckenrad können die Kristallhalter aus Plexiglas oder Suprasil gesteckt werden. Der Antrieb erfolgt über eine 10:1 Übersetzung und einen Edelstahlstab. Die Ablesegenauigkeit ist 0.3° . Zur Kristallmontage kann der Resonator zerlegt

^{*)} Ein ähnlicher Resonator wurde von Mucha zum Nachweis von ODMR beschrieben [47].

werden. Der durch die Halbierung entstandene Schlitz in den Seitenwänden dient bei hochfrequenter Feldmodulation gleichzeitig zur Herabsetzung der Wirbelströme.

Die ENDOR-Spulen bestehen aus einer Vierstabanordnung im Resonator. Das Einbringen der ENDOR-Spulen in den Resonator erforderte eine Symmetriesierung der Mikrowellenverteilung im Resonatorinneren, da anderenfalls über die ENDOR-Spulen die MW ausgekoppelt wurde. Die Symmetriesierung geschieht über einen zweiten, dem Beobachtungslichtleiter entsprechenden Suprasilstab.

Der Resonator wurde aus einem konventionellen Mikrowellen-X-Band-Messinghohlleiter gefertigt. Die Resonanzfrequenz des Resonators wird durch die Eintauchtiefe der Suprasilstäbe bestimmt. Sie liegt zwischen 8.8 und 9.3 GHz. Bei sehr sorgfältiger Abstimmung liegt die kritisch gekoppelte Güte des beladenen Resonators bei 2000. Der Mikrowellenhohlleiter besteht in seinem oberen Teil zur Vermeidung von Wärmeleitung aus Edelstahl.

3.1.4 Kryostat

Der Heliumbad-Kryostat wurde von der Fa. Stöhr (Karlsruhe) gebaut. Er besitzt einen anflanschbaren Meßfinger aus unmagnetischem Edelstahl. Das Helium ist gegen die Wärmestrahlung durch ein an das N_2 -Bad gekoppeltes Kupferschild abgeschirmt. Die Füllmenge beträgt etwa 5 l Helium. Die Abdampftrate des gesamten Aufbaus ohne Einstrahlung von Licht, Mikrowellen- und RF-Leistungen betrug 0.15 l/h. Bei ODMR-Experimenten betrug die typische Abdampftrate 0.3 l/h, bei ODENDOR-Experimenten 0.4 l/h. Das führte bei abgepumptem Helium zu Meßzeiten von etwa 10 h (ODMR) bzw. 7 h (ODENDOR). Die minimal erreichbare Temperatur betrug 1.30 K.

3.1.5 Optischer Strahlengang und Nachweis

Den optischen Strahlengang zeigt Abb. 3.1. Zur optischen Anregung wurde eine 100 W Hg-Lampe benutzt (Osram HBO 100 W/2). Versuche mit einer 1000 W-Lampe (HBO 1000 W/2) ergaben eine wesentlich schwächere Phosphoreszenzintensität. Die Phosphoreszenzintensität ist dem Photonenstrom $\dot{\Phi} = B \Omega F$ proportional. F ist die strahlende Fläche, Ω der Öffnungswinkel des Lampenkondensors und B die Leuchtdichte der Lampe. Die strahlende Fläche der 1000 W-Lampe ist 4×2 mm, d.h. um den Anregungslichtleiter ($d = 5$ mm) voll auszuleuchten, dürfen im Strahlengang keine Vergrößerungen vorkommen. Winkelabhängige Messungen mit einem Laserstrahl ergaben, daß bei einem Strahleneinfall von etwa 3° zur optischen Achse die Transmission bei einem 1000 mm langen Lichtleitstab bereits auf 50 % der Transmission bei senkrechtem Einfall abgefallen ist. (Je größer der Einfallswinkel der Strahlenbündel ist, desto häufiger finden - nicht perfekte - Totalreflexionen statt, durch den dadurch verlängerten zurückgelegten Weg wird die Absorption durch das Stabmaterial erhöht.) Der Öffnungswinkel des verwendeten Kondensors der Fa. Oriel beträgt hingegen 26° . Da der Brennfleck der 100 W-Lampe nur 0.3 mm $\times$ 0.3 mm groß ist, wurde eine 2:1 Vergrößerung vorgenommen und somit wurde bei voller Ausleuchtung des Lichtleiters der Beleuchtungswinkel auf den Öffnungswinkel des Lichtleiters besser angepaßt. Die 100 W-Lampe bietet weiterhin den Vorteil einer geringeren Wärmeentwicklung, so daß auf eine Wasserküvette zur Infrarotabsorption verzichtet werden konnte. Als Netzgerät wurde das stromstabilisierte 450...1000 Watt-Netzgerät der Fa. Oriel verwendet. Zur Strombegrenzung mußte bei Verwendung der 100 W-Lampe ein 4Ω -Widerstand in Serie geschaltet werden.

Der Anregungslichtleiter ist ein Suprasilstab von 5 mm Durchmesser, der Beobachtungslichtleiter ein optisch reiner Quarzstab von 6 mm Durchmesser. Beide Lichtleitstäbe bestehen aus jeweils zwei rechtwinklig aneinandergesetzten Stäben. Zur

Erhaltung der Totalreflexion sind die Stoßstellen unter einem Winkel von etwa 45° plangeschliffen worden. Die Lichtverluste an diesen Stellen betragen etwa 20 %.

Der 1/4 m Monochromator (Jobin-Yvon) hat eine Auflösung von 60 Å/mm. Statt des gekühlten Photomultipliers ENI 9658B konnte bei sehr starker Phosphoreszenz auch eine rauscharme photovoltaische Diode (EG & G, HUV-4000B) mit integriertem Operationsverstärker verwendet werden. Bei Messungen mit geringer spektraler Auflösung wurden die Intensitätsschwankungen des Lichts stets durch die Amplitudenschwankungen der Anregung bestimmt (etwa 0.5 ... 1 %).

Der Ausgang des Photomultipliers wurde über einen Vorverstärker (Analog Devices 235K) bei Phosphoreszenzmessungen auf einen X-Y Schreiber und bei ODMR- und ODENDOR-Messungen auf einen Ithaco Lock-in 391A gegeben.

3.2 Zonenreinigung

Zur Messung an Triplettzuständen in einkristalliner Matrix ist die Verwendung von hochreinen Wirtssubstanzen erforderlich, da anderenfalls bei der optischen Anregung eventuelle Verunreinigungen günstigere Fallenzustände bilden als die dotierte Gastsubstanz. Als universelles Reinigungsverfahren hat sich das Zonenschmelzen erwiesen [48]. Zur Durchführung dieses Verfahrens wurde eine waagerechte Zonenreinigungsanlage aufgebaut. Das Konzept der verwendeten horizontalen Zonenreinigungsanlage und die Vorteile des horizontalen Verfahrens sind in [49] beschrieben worden. Die technische Realisierung wurde von der im Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung in Heidelberg entwickelten Anlage übernommen. Die Zonenschmelzöfen wurden in der dortigen Werkstatt gefertigt. Die technischen Daten der Zonenreinigungsanlage sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt worden.

Tabelle 3.1 Technische Daten der Zonenreinigungsanlage

	Ofen I	Ofen II
Ø ^a Zonenschmelzrohr	9 mm	15 mm
Zonenzahl	20	17
Barrenlänge	400 mm	475 mm
Zonenbreite	10 mm	10 mm
Abstand der Heizzone	20 mm	28 mm
Vorschubgeschwindigkeit	5 mm/h	7 mm/h
Rührfrequenz	20 U/min links/stop/rechts	

Es wurden verschiedene Rohrdurchmesser gewählt, um unterschiedliche Substanzmengen reinigen zu können.

Zur Herstellung der Einkristalle wurde p-DBB verwendet, das teilweise am MPI von H. Zimmermann und teilweise mit dem Ofen I mit 50 Durchgängen gereinigt wurde.

3.3 Probenvorbereitung

3.3.1 Kristallstruktur

P-Dibrombenzol kristallisiert monoklin-prismatisch in der Raumgruppe C_{2h}^5 ($P 2_{1/a}$) mit zwei Molekülen in der Einheitszelle [50]. Die Abmessungen der Einheitszelle sind $a = 15.36 \text{ \AA}$, $b = 5.75 \text{ \AA}$, $c = 4.10 \text{ \AA}$ und $\beta = 112.5^\circ$. Die Spaltebene ist die b,c-Ebene. Die translationsinäquivalenten Moleküle werden durch eine Rotation um die b-Achse um 180° und eine Translation ($a/2$, $b/2$, 0) ineinander überführt.

Die Z-Achse liegt nahezu in der b,c-Ebene. Die Molekülebenen

sind nahezu entlang der c-Achse mit einem Abstand von nur 3.5 Å übereinandergestapelt. Ausführliche optische Untersuchungen an reinem p-DBB wurden von G. Castro et al. [51] durchgeführt.

3.3.2 Einkristallherstellung

Einkristalle aus DBB und Durol wurden mit dem Bridgeman-Verfahren aus der Schmelze gezogen. Die Apparatur - bestehend aus zwei unterschiedlich temperierten, auf Glasrohre gewickelten Heizspulen - wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Schuch (jetzt BASF Ludwigshafen) aufgebaut. Die verwendeten Kristallzuchtgefäße werden z.B. in [49] beschrieben. Der maximale Durchmesser der Kristallzuchtgefäße betrug 10 bzw. 17 mm. Die Ziehgeschwindigkeit durch einen Temperaturgradienten von etwa 10 °C betrug 0.5 mm/h, die Abkühlrate 1 °C/h.

Die eingewogene Gastkonzentration lag zwischen 1000 und 5000 ppm. Als Gäste wurden dotiert: Chinoxalin, p-DCB, 2,3-Dichlorchinoxalin und 3-Bromchinolin. Zonengereinigtes Chinoxalin wurde von H. Zimmermann (Max-Planck-Institut, Heidelberg) zur Verfügung gestellt.

Die fertigen Kristalle wurden mit einer Rasierklinge in eine Schichtdicke von ca. 1.5 ... 2.00 mm gespalten. Die Kristallgröße betrug etwa 4 x 6 mm. Unter einem Polarisationsmikroskop wurde die optische Güte nach gleichmäßiger Extinktion beurteilt. Die in [52] beschriebenen Isogyren konnten nur bei sehr dünnen Schichten in schlechter Qualität beobachtet werden und waren daher zur Orientierung der kristallographischen c-Achse ungeeignet.

Die Kristalle wurden mit ihrer Spaltebene mit Uhu oder Vakuumfett auf einen Plexiglas- oder Suprasilhalter (d = 3 mm) geklebt. Sofern die Kristalle auf flüssiger N₂-Temperatur

gehalten wurden, konnte bis zu zwei Wochen an ihnen spektroskopiert werden. Mit Chinoxalin dotierte Kristalle zeigten nach dem Öffnen des Kristallgefäßes nach einigen Wochen Lagerung keine Phosphoreszenz des Chinoxalins mehr. Es zeigte sich, daß alle Kunststoffe und Kleber bei tiefen Temperaturen mehr oder weniger intensive Lumineszenz im blau-grünen Spektralbereich zeigten.

4. THEORIE DER FEIN- UND HYPERFEINSTRUKTUR

Die Beschreibung eines Moleküls im angeregten Triplettzustand ohne äußeres Feld und ohne Kernspin erfolgt durch den Hamiltonoperator [53]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_O + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{SO} \quad (4.1)$$

$\mathcal{H}_O$ ist spinunabhängig und faßt die kinetische Energie der Elektronen sowie die Coulomb-Energie der Elektronen und Kerne zusammen. $\mathcal{H}_{SS}$ beschreibt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen und $\mathcal{H}_{SO}$ ist verantwortlich für die Spin-Bahn-Kopplung, die zur Mischung von Singulett- und Triplett-Wellenfunktion führt.

4.1 Feinstruktur

Betrachtet man den spinabhängigen Anteil des Hamiltonoperators (4.1) als Störung der Eigenzustände von $\mathcal{H}_O$, so läßt sich $\mathcal{H}_{SS}$ in dem zugehörigen Hauptachsensystem darstellen als [54]

$$\mathcal{H}_{SS} = - X S_X^2 - Y S_Y^2 - Z S_Z^2 \quad (4.2)$$

oder allgemein

$$\mathcal{H}_{SS} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (4.2a)$$

Dabei sind X, Y und Z die Hauptwerte des spurlosen Dipol-Dipol-Tensors und S_X , S_Y , S_Z die Komponenten des Gesamtspins $\vec{S}$. Beiträge der Spin-Bahn Kopplung zu $\mathcal{H}_{SS}$ wurden vernachlässigt.

Die Spineigenfunktionen $|t_X\rangle$, $|t_Y\rangle$ und $|t_Z\rangle$ sind die Eigenfunktionen von $\mathcal{H}_{SS}$ und sind Linearkombinationen der Hochfeldfunktionen $|T_{+1}\rangle$, $|T_{-1}\rangle$ und $|T_0\rangle$. Der Erwartungswert $\langle S_i \rangle$ ($i = X, Y, Z$) ist ohne äußeres Feld gleich null. Durch Anlegen eines äußeren Feldes $\vec{H}$ wird der Spin-Hamiltonoperator erwei-

tert um die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung $\mathcal{H}_{ZE}$:

$$\mathcal{H}_S = -X S_X^2 - Y S_Y^2 - Z S_Z^2 + \beta_e \vec{H}_O \vec{g} \vec{S} \quad (4.3)$$

Die zu (4.3) gehörenden Eigenfunktionen und Eigenwerte erhält man unter der Annahme der Kolinearität von $\vec{g}$ und $\vec{D}$ durch Diagonalisierung der Matrix

$$\begin{bmatrix} X & -ig_{ZZ}\beta H_Z & ig_{YY}\beta H_Y \\ ig_{ZZ}\beta H_Z & Y & -ig_{XX}\beta H_X \\ -ig_{YY}\beta H_Y & ig_{XX}\beta H_X & Z \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

deren Basis die Nullfeld-Spinfunktionen sind. In der Hochfeldnäherung ist $\vec{S}$ entlang der $\vec{H}_O$ quantisiert und besitzt die Eigenwerte $M_S = \pm 1$; 0. Die Nullfeldspinfunktionen gehen über in die Hochfeldfunktionen $|T_{+1}\rangle$, $|T_{-1}\rangle$ und $|T_0\rangle$, wobei gilt

$$T_j = \sum_i c_{ij} t_i \quad (4.5)$$

Die Koeffizienten c_{ij} sind die Komponenten der Eigenvektoren zu $\mathcal{H}_S$ (4.3), und somit bildet die Matrix dieser Koeffizienten diejenige unitäre Transformation, die die Matrix (4.4) des Hamiltonoperators diagonalisiert.

Auf Grund der Auswahlregel

$$\Delta m_S = \pm 1$$

erhält man unter Berücksichtigung der Nullfeldaufspaltung zwei ESR-Übergänge, die bei fester Mikrowellenfrequenz i.a. bei unterschiedlichen Feldern $\vec{H}_O$ auftreten.

In den vorliegenden Experimenten wurden Mikrowellenfrequenzen um 9 GHz verwendet. Die Resonanzfelder liegen daher zwischen 1000 G und 5500 G. Bei Magnetfeldern dieser Stärke ist

der Elektronenspin innerhalb der experimentellen Auflösung nicht vollständig in Richtung des äußeren Magnetfeldes quantisiert. Die Projektion von $\vec{S}$ auf $\vec{H}_0$ ist ungleich 1, -1 oder 0. Diese Verletzung der Hochfeldnäherung läßt sich berücksichtigen durch die Einführung eines effektiven Elektronenspinvektors $\vec{S}_{\text{eff}}$ [55]. Man erhält ihn durch Bildung des Erwartungswertes des Spinoperators $\vec{S}$:

$$\vec{S}_{\text{eff}} = \langle T_j | \vec{S} | T_j \rangle \hat{=} \langle \vec{S} \rangle \quad (4.6)$$

4.2 Hyperfeinstruktur

Bisher wurde davon ausgegangen, daß die Kernspinquantenzahl I gleich null ist. Diese Annahme soll nun fallengelassen werden. Der vollständige Spin-Hamiltonoperator lautet dann [56]

$$\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ZE} + \sum_i \mathcal{H}_{ZK}^i + \sum_i \mathcal{H}_{SAI}^i + \sum_i \mathcal{H}_{IQI}^j \quad (4.7)$$

Die zusätzlichen Beiträge $\mathcal{H}_{ZK}^i$, $\mathcal{H}_{SAI}^i$ und $\mathcal{H}_{IQI}^j$ beschreiben die Kern-Zeemanenergie $-\beta_K^i \vec{H} \cdot \vec{g}_i \cdot \vec{I}_i$ und die Hyperfeinwechselwirkung $\vec{S} \cdot \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i$ des i-ten Kerns, sowie die Quadrupolwechselwirkung $\vec{I}_j \cdot \vec{Q}_j \cdot \vec{I}_j$ des j-ten Kerns.

Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Größenordnungen der einzelnen Beiträge, die der in den vorliegenden Experimenten verwendeten Mikrowellenfrequenz von 9 GHz entsprechen. Es wurden alle im Experiment vorkommenden Kerne berücksichtigt, deren Kernspin $I \geq 1/2$ und deren natürliche Häufigkeit $> 10\%$ ist.

Die Kern-Kern-Wechselwirkung wurde bereits in der Aufstellung von $\mathcal{H}_S$ in (4.7) auf Grund ihrer geringen Größe vernachlässigt.

Tabelle 4.1 Energiebeiträge zum Spinhamiltonoperator

	Kern	Energie [GHz]
$\mathcal{H}_{SS}$		5.0
$\mathcal{H}_{ZE}$		10.0
$\mathcal{H}_{ZK}$	^1H	$1 \cdot 10^{-2}$
	^{14}N	$1 \cdot 10^{-3}$
	$^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br}$	$5 \cdot 10^{-3}$
	$^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$\mathcal{H}_{SAI}$ a)	^1H	$2 \cdot 10^{-2}$
	^{14}N	$2 \cdot 10^{-2}$
	^{81}Br	$5 \cdot 10^{-2}$ b)
	$^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$	$2 \cdot 10^{-2}$ c)
$\mathcal{H}_{IQI}$	^{14}N	$3 \cdot 10^{-3}$ d)
	$^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br}$	$2 \cdot 10^{-1}$ e)
	$^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}$	$6 \cdot 10^{-2}$ c)
$\mathcal{H}_{II}$ f)	^1H	$4 \cdot 10^{-6}$

a) max. Tensorelement	d) Phenazin	Ref. [8]
b) Tetrabrombenzol	Ref. [17]	e) p-DBB
		Ref. [70]
c) p-DCB	Ref. [4]	f) $\text{H} - \text{H} \hat{=} 2 \text{ \AA}$

Ein Vergleich der relativen Größen der einzelnen Beiträge zeigt, daß sich die Anteile $\mathcal{H}_{ZK}$, $\mathcal{H}_{SAI}$ und $\mathcal{H}_{IQI}$ des Hamiltonoperators als Störung zu $\mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ZE}$ behandeln lassen. Das be-

deutet, daß die Spinfunktionen des Elektronenspins durch $\mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{ZE}$ bestimmt sind, und daß der Einfluß der Hyperfeinwechselwirkung auf die Quantisierung des Elektronenspins vernachlässigt werden kann.

Betrachtet man den Anteil des Hamiltonoperators für einen einzelnen Kern, so erhält man

$$\mathcal{H}_K = \vec{S} \vec{A} \vec{I} - \beta_K \vec{H}_O \vec{g}_K \vec{I} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I} \quad (4.8)$$

Da sich $\mathcal{H}_K$ als kleine Störung zu $\mathcal{H}_S$ auffassen läßt, kann der Operator des Elektronenspins $\vec{S}$ durch den effektiven Spin $\vec{S}_{\text{eff}}$ ersetzt werden [56,57]:

$$\mathcal{H}_K^{\text{eff}} = \vec{S}_{\text{eff}} \vec{A} \vec{I} - \beta_K \vec{H}_O \vec{g}_K \vec{I} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I} \quad (4.9)$$

$\mathcal{H}_K^{\text{eff}}$ enthält nur noch den Operator des Kernspins und läßt sich neu formulieren:

$$\mathcal{H}_K^{\text{eff}} = \vec{S}_{\text{eff}} \vec{A} \vec{I} - \beta_K \vec{H}_O \vec{g}_K \vec{I} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I} \quad (4.10)$$

oder

$$\mathcal{H}_K^{\text{eff}} = -\beta_K \vec{H}_{\text{eff}} \vec{g}_K \vec{I} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I} \quad (4.11)$$

Auf die Behandlung von $\mathcal{H}_K^{\text{eff}}$ für $I = 1$ wird in einem späteren Abschnitt eingegangen werden. Zunächst wird angenommen, daß $I = 1/2$ ist. Dadurch geht (4.11) unter der Annahme eines isotropen $\vec{g}_K$ über in

$$\mathcal{H}_K^{\text{eff}} = -\beta_K g_K \vec{H}_{\text{eff}} \vec{I} \quad (4.12)$$

Das effektive Feld in dem nun der Kernspin quantisiert ist, lautet

$$\vec{H}_{\text{eff}} = 1/g_K \beta_K (g_K \beta_K \vec{H}_O - \vec{S}_{\text{eff}} \vec{A}) \quad (4.13)$$

Die Energieniveaus für $S = 1$ und $I = 1/2$ sind dann

$$E = E_{el} - \beta_K g_K H_{eff} m_I \quad (4.14)$$

Eine störungstheoretische Behandlung von 4.8 bis zur 2. Ordnung gibt Aufschluß über die Mischung der Elektronenspinfunktionen durch die Hyperfeinwechselwirkung und damit über die Güte des störungstheoretischen Ansatzes. Für die größte Komponente der größten Protonenkopplung erhält man einen Nebendiagonalbeitrag $A_{XX}^2 / \nu_{EPR} \approx 60$ kHz. Dies entspricht den im ENDOR Experiment im allgemeinen auftretenden Linienbreiten. Die Anwendung der Störungstheorie in 1. Ordnung erscheint daher gerechtfertigt. Mit den Auswahlregeln $\Delta m_S = 0$, $\Delta m_I = \pm 1$ betragen die ENDOR-Resonanzfrequenzen [58]

$$\begin{aligned} \nu_{ENDOR} = & [(\langle S_X \rangle A_{XX} + \langle S_Y \rangle A_{XY} + \langle S_Z \rangle A_{XZ} - l \nu_P)^2 \\ & + (\langle S_X \rangle A_{XY} + \langle S_Y \rangle A_{YY} + \langle S_Z \rangle A_{YZ} - m \nu_P)^2 \\ & + (\langle S_X \rangle A_{ZX} + \langle S_Y \rangle A_{ZY} + \langle S_Z \rangle A_{ZZ} - n \nu_P)^2] . \end{aligned} \quad (4.15)$$

Dabei sind $\langle S_X \rangle$, $\langle S_Y \rangle$ und $\langle S_Z \rangle$ die durch (4.6) definierten Komponenten von $\vec{S}_{eff}$ und l , m , n die Richtungskosinusse des Magnetfelds mit den Hauptachsen des Feinstrukturensors. Der in Frequenzeinheiten angegebene Hyperfeintensor $\tilde{A}$ wird im Hauptachsensystem des Feinstrukturensors formuliert.

Der symmetrische Hyperfeintensor $\tilde{A}$ läßt sich zerlegen in [59]

$$\tilde{A} = a \vec{1} + \tilde{B} \quad (4.16)$$

Dabei bedeutet $a = 1/3 \text{ Sp}\{\tilde{A}\}$ die isotrope Hyperfeinwechselwirkung und der spurlose Tensor $\tilde{B}$ die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung.

4.3 Quadrupolwechselwirkung

Inwieweit innerhalb eines Elektronenspinzustandes $|m_s\rangle$ reine Hochfeld-Kernspinzustände vorliegen, entscheiden die relativen Größenordnungen der Kernzeemann-, Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkungen. Für ^{14}N besitzen diese Beiträge untereinander die gleiche Größenordnung.

Für den Triplettzustand wurden in der Literatur bisher die Grenzfälle

$$\begin{aligned} \vec{I} \tilde{Q} \vec{I} \rangle \vec{S} \tilde{A} \vec{I} \rangle \rangle \beta_K \vec{H}_O \tilde{g}_K \vec{I} \quad \text{und} \\ \vec{I} \tilde{Q} \vec{I} \langle \langle \vec{S} \tilde{A} \vec{I} \approx \beta_K \vec{H}_O \tilde{g}_K \vec{I} \quad \text{behandelt.} \end{aligned}$$

Im ersten Fall handelt es sich um Messungen an Halogen-Kohlenwasserstoffen [16-19], im zweiten Fall um Messungen an deuterierten Aromaten [25].

Die Formulierung des Problems in Form der Gleichung (4.11) legt den Ansatz nahe, das Eigenwertproblem für den Kernspin $I = 1$ formal analog zum Problem $S = 1$ beim Vorhandensein eines äußeren Feldes zu lösen. Es unterscheidet sich vom Fall $S = 1$ dadurch, daß das Feld H_O durch das effektive Feld $\vec{H}_{\text{eff}}$ (4.13) ersetzt werden muß.

Der Kernspin ist bei Vernachlässigung von Quadrupoleffekten in diesem effektiven Feld quantisiert, wobei m_I dann eine gute Quantenzahl ist.

Der Quadrupolanteil des Hamiltonoperators lautet

$$\vec{I} \tilde{Q} \vec{I} = -Q_X I_X^2 - Q_Y I_Y^2 - Q_Z I_Z^2 \quad (4.17)$$

Der Zusammenhang zwischen der Quadrupolkopplung und dem Asymmetrieparameter e^2qQ und η einerseits, sowie Q_X , Q_Y , und Q_Z , andererseits lautet

$$\begin{aligned}
 Q_{X'} &= 1/4 e^2 q Q (1 + \eta) \\
 Q_{Y'} &= 1/4 e^2 q Q (1 - \eta) \\
 Q_{Z'} &= - 1/2 e^2 q Q
 \end{aligned}
 \tag{4.18}$$

X' , Y' und Z' sind die Hauptachsen des Quadrupoltensors.

Die zu (4.11) gehörenden Kernspin Eigenfunktionen und Eigenwerte erhält man durch Diagonalisierung der in der Basis der Kernspin-Nullfeld-Funktionen für $I = 1$ dargestellten Matrix

$$\begin{bmatrix}
 Q_{X'} & ig_K \beta_K H_{Z'}^{\text{eff}} & -ig_K \beta_K H_{Y'}^{\text{eff}} \\
 -ig_K \beta_K H_{Z'}^{\text{eff}} & Q_{Y'} & ig_K \beta_K H_{X'}^{\text{eff}} \\
 ig_K \beta_K H_{Y'}^{\text{eff}} & -ig_K \beta_K H_{X'}^{\text{eff}} & Q_{Z'}
 \end{bmatrix}
 \tag{4.19}$$

Das Hauptachsensystem des Quadrupoltensors stimmt nicht unbedingt mit dem des Feinstruktur tensors (Molekülhauptachsen) überein. $\vec{H}_{\text{eff}}$ wird jedoch im Molekülachsensystem dargestellt (Abb. 4.1), wenn auch $\vec{A}$, $\vec{H}_0$ und $\vec{S}_{\text{eff}}$ in diesem dargestellt werden. Es gibt aber eine unitäre Transformation R , so daß gilt

$$R \cdot \vec{H}_{\text{eff}}(X, Y, Z) = \vec{H}'_{\text{eff}}(X', Y', Z')
 \tag{4.20}$$

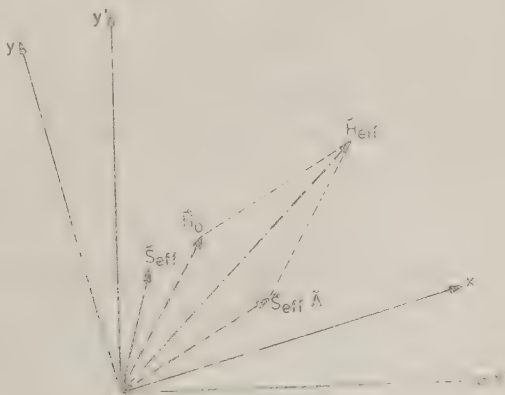


Abb. 4.1 Darstellung des Molekülachsensystems X, Y, Z und des Kristallachsensystems X', Y', Z' . ($Z = Z'$)

5. AUSWERTUNG

Die Auswertung der ODMR und ODENDOR-Spektren wird im wesentlichen mit der Hilfe von Simulations- und Least squares-fit-Rechenprogrammen durchgeführt [60].

Da die Messungen an Kristallen durchgeführt wurden, die mit ihren Spaltebenen senkrecht zum Magnetfeld justiert waren, fielen die Drehachsen im Laborsystem nicht unbedingt mit den Hauptachsen des Fein- oder eines Hyperfeinstrukturtensors zusammen. Nach jedem Kristallwechsel muß daher die Lage des Feinstrukturtensors relativ zum gewählten Kristallachsensystem (X' , Y' , Z') neu bestimmt werden. Ist die Lage des Molekülachsensystems relativ zum Kristallachsensystem einmal bestimmt worden, so läßt sich nach Einbringen eines neuen Kristalls dieser Zustand durch Rotation (Abb. 5.1) um die Y^* -Achse ($Y^* \parallel a'$) wieder herstellen.

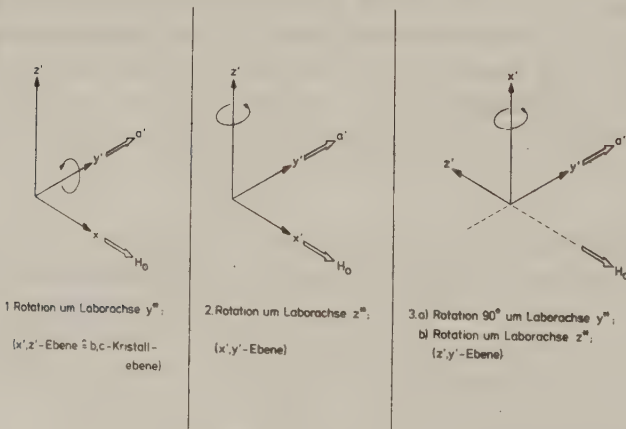


Abb. 5.1 Schema zur Kristallorientierung

5.1 ODMR-Spektren

Da $\tilde{D}$ (Gl. 4.2a) ein spurloser symmetrischer Tensor ist, gilt der Zusammenhang

$$\begin{aligned} X &= D_{XX} = 1/3 D + E \\ Y &= D_{YY} = 1/3 D - E \\ Z &= D_{ZZ} = -2/3 D \end{aligned} \quad (5.1)$$

Mit der Hochfeldnäherung und $g_e = g_{iso}$ erhält man dann zwei annähernd symmetrisch um das Resonanzfeld für das freie Elektron liegende Resonanzfelder mit dem Abstand [61]

$$\Delta H = 3/g_e \beta_e \vec{l} \tilde{D} \vec{l} \quad (5.2)$$

$\vec{l} \tilde{D} \vec{l}$ bedeutet die Projektion des Tensors $\tilde{D}$ auf das äußere Feld $\vec{H}_0$, dessen Richtung durch einen Einheitsvektor $\vec{l}$ charakterisiert wird. Im kristallfesten Koordinatensystem X', Y', Z' ist $\tilde{D}$ nicht diagonal und geht in $\tilde{D}'$ über. Für den Feldabstand der beiden $\Delta m_S = 1$ Übergänge bei Drehung in den drei zueinander senkrechten Ebenen (s. Abb. 5.1) gelten die drei linear unabhängigen Gleichungen

$$\Delta H_{X'} = 3/g\beta (D_{Z'Z'} \cos^2\theta - D_{Y'Y'} \sin^2\theta + 2D_{Z'Y'} \cos\theta \sin\theta) \quad (5.3)$$

$$\Delta H_{Y'} = 3/g\beta (D_{Z'Z'} \cos^2\theta + D_{X'X'} \sin^2\theta + 2D_{Z'X'} \cos\theta \sin\theta) \quad (5.4)$$

$$\Delta H_{Z'} = 3/g\beta (D_{X'X'} \cos^2\varphi + D_{Y'Y'} \sin^2\varphi + 2D_{X'Y'} \cos\varphi \sin\varphi) \quad (5.5)$$

(θ = Polarwinkel, φ = Azimutwinkel)

Die Beziehungen (5.3) - (5.5) lassen sich umformen in die Beziehung [62]

$$\Delta H = (A + B \cos^2\theta + C \sin^2\theta) \quad (5.6)$$

Durch graphisches Auftragen von $\Delta H = f(\theta)$, $f(\phi)$ erhält man alle Tensorelemente $D_{i,j}$. Mit dem Rechenprogramm ESRTRI können dann die Resonanzfelder berechnet werden.

Mit einem Diagonalisierungsprogramm läßt sich D' diagonalisieren. Man erhält die Hauptwerte D_X , D_Y , D_Z sowie die zugehörige Transformationsmatrix

$$T \equiv D_{Y''}(\gamma) \cdot D_{X''}(\beta) \cdot D_Z(\alpha) \quad (5.7)$$

α , β , γ sind die drei Eulerschen Winkel, die die Drehung jeweils um die Achsen Z' , X'' und Y''' beschreiben. Der Zusammenhang zwischen den gewählten Eulerschen Winkeln und der Transformationsmatrix ist

$$T \equiv \begin{bmatrix} -\cos\alpha\cos\gamma + \sin\alpha\sin\beta\sin\gamma & \sin\alpha\cos\gamma - \cos\alpha\sin\beta\sin\gamma & \cos\beta\sin\gamma \\ -\sin\alpha\cos\beta & \cos\alpha\cos\beta & \sin\beta \\ -\cos\alpha\sin\gamma + \sin\alpha\sin\beta\cos\gamma & -\sin\alpha\sin\gamma - \cos\alpha\sin\beta\cos\gamma & \cos\beta\cos\gamma \end{bmatrix} \quad (5.8)$$

In einem Least squares-fit-Programm TRIFIT können gleichzeitig die Hauptwerte des $\tilde{D}$ -Tensors, der nicht notwendigerweise kollineare $\tilde{g}$ -Tensor sowie die Eulerschen Winkel angepaßt werden. Unter der Voraussetzung, daß die Symmetrieachsen des Moleküls mit denen des Feinstruktur tensors zusammenfallen, erhält man als Ergebnis die Lage des Moleküls im gewählten Kristallachsensystem, alle Elemente des $\tilde{g}$ -Tensors sowie die Hauptwerte des $\tilde{D}$ -Tensors. In den vorliegenden Experimenten wurden jedoch die Hauptwerte als aus Nullfeld-ODMR Messungen bekannt vorausgesetzt, um die Anpaßgenauigkeit für die übrigen Parameter zu verbessern.

5.2 Transformation in das Molekülachsensystem

Ist eine Orientierung des Moleküls in einem beliebigen Kristallachsensystem bestimmt worden, so läßt sich das äußere Feld $\vec{H}_0$ durch Rotationen um zwei zueinander senkrechten Drehachsen parallel zu jedem beliebigen Vektor $\vec{a}$ im Molekülachsensystem einstellen. Eine Rotation in den Hauptebenen des Moleküls erfordert dann die Durchführung von jeweils zwei unabhängigen Rotationen für einen einzigen Winkelschritt. Ist $\vec{a} \equiv (l_X, l_Y, l_Z)$ ein Einheitsvektor im Molekülachsensystem, so wird dieser durch die Transformation

$$T^{-1} \cdot \vec{a} = \vec{a}' \quad (5.9)$$

in einen Vektor $a' \equiv (l_X', l_Y', l_Z')$ im Kristallachsensystem überführt. Für den Rotationswinkel $\alpha(\beta)$ um die Laborachse $Y^*(Z^*)$ (siehe Abb. 5.1) gilt dann

$$\alpha = \arctan l_Z, l_X^{-1} \quad (5.10)$$

bzw.

$$\beta = \arctan l_Y, (l_X^2 + l_Z^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.11)$$

5.3 ODENDOR-Spektren

Die ENDOR-Resonanzfrequenzen sind durch (4.9) gegeben. Auf Grund der Winkelabhängigkeit der ESR-Übergänge unterliegt ν_P großen Änderungen. Daher wird

$$\Delta\nu = \nu_{\text{ENDOR}} - \nu_P \quad (5.12)$$

bestimmt. $\Delta\nu$ entspricht annähernd dem Ausdruck $\vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$.

Die Hauptachsen des Hyperfeinwechselwirkungstensors $\vec{A}$ fallen im allgemeinen nicht mit denen des Feinstruktur tensors zusammen. Die Elemente von $\vec{A}$ im Kristallachsensystem erhält man

prinzipiell analog zu der Bestimmung von $\tilde{D}$. Dies ist ausführlich in Ref. [63] beschrieben.

Wegen des auf Grund des ODENDOR-Effekts (siehe 2.3) eingeschränkten Meßbereichs, wurde dieses Verfahren jedoch nicht angewandt. Auf Grund der Meßergebnisse und unter Zugrundelegung eines isolierten C-H Fragments [64] wurden die Elemente von $\tilde{A}$ bezogen auf das Molekülachsensystem abgeschätzt. Mit dem Programm ESRTRI wurden die ENDOR-Resonanzfrequenzen berechnet und durch Variation von $\tilde{A}$ zur Übereinstimmung mit den Messungen gebracht. Mit dem Least squares-fit-Programm ENDFIT können dann durch Variation von $\tilde{A}$ gerechnete an gemessene ENDOR-Resonanzfrequenzen angepaßt werden.

5.4 Rechenprogramme

Der Ablauf der Auswertung ist in Abb. 5.2 zusammenfassend dargestellt. Sämtliche Rechenprogramme wurden von Herrn Plato konzipiert und erstellt.

ESRTRI ist im wesentlichen ein Diagonalisierungsprogramm, mit dem die Eigenwerte E_1 , E_2 und E_3 von $\mathcal{H}_S$ sowie die Eigenvektoren auf Grund der Diagonalisierung von 4.4 bei vorgegebenem $\tilde{D}$ und $\tilde{g}$ bestimmt werden. Bei vorgegebener Mikrowellenfrequenz werden durch Variation von $\vec{H}_O$ die Nullstellen der Funktion $\{(E_1 - E_2) - h\nu\} \cdot \{(E_1 - E_3) - h\nu\} \cdot \{(E_2 - E_3) - h\nu\}$ berechnet und als Resonanzfelder identifiziert. Berechnet wird weiterhin $\langle S \rangle$, sowie die Projektion von $\vec{S}_{\text{eff}}$ auf $\vec{H}_O$. Durch Diagonalisierung werden die Eigenwerte von 4.19 bestimmt und die ENDOR-Resonanzfrequenzen sowie $\Delta\nu$ und $\Sigma\nu$ (5.12) berechnet. Allerdings wird (4.19) vor der Diagonalisierung in das Molekülachsensystem transformiert. Wird keine Quadrupolwechselwirkung berücksichtigt, erhält man die Eigenwerte nach Gl. 4.14.

TRIFIT ist ein Least squares-fit-Programm, mit dem mit Hilfe eines integrierten ESRTRI-Programms berechnete Resonanzfel-

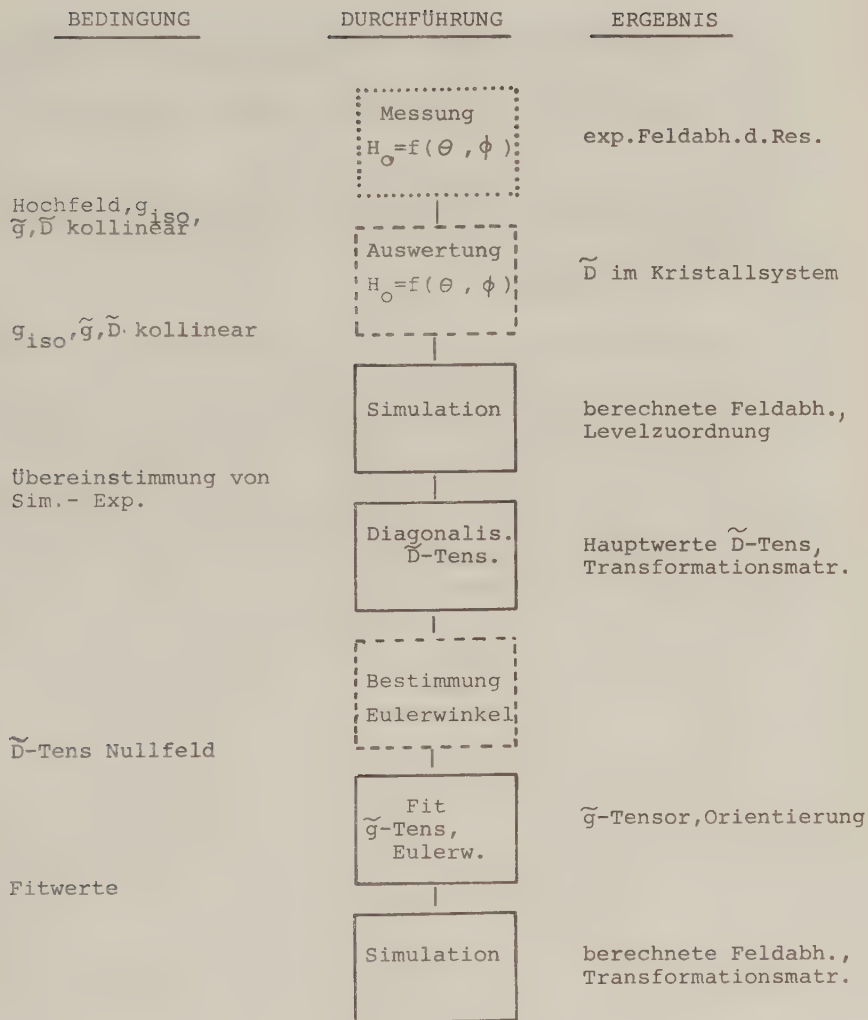


Abb.5.2 Auswertung der ODMR Spektren. Die Auswertung der ODENDOR Spektren erfolgt analog dazu. ($\tilde{D} \hat{=} Q$, $\tilde{g} \hat{=} \tilde{A}$, $H_O \hat{=}$
ENDOR)

der an gemessene angepaßt werden können. Variiert werden können $\tilde{g}$, D_X , D_Y , D_Z sowie die Eulerschen Winkel, die die Orientierung von $\tilde{D}$ im Kristallachsensystem beschreiben.

ENDFIT ist ein Least squares-fit-Programm für den Hyperfeinwechselwirkungstensor $\tilde{A}$ und den Quadrupoltensor für einen Kernspin $I = 1$. Die Darstellung der Tensoren erfolgt im Feinstrukturachsensystem.

Zur Verringerung des rechnerischen Aufwandes bei der Simulation von Triplett ESR-Spektren wäre es erstrebenswert, im Experiment nicht das Magnetfeld, sondern die Mikrowellenfrequenz bei festem Magnetfeld zu variieren. Für die Auswertung würde dies bedeuten, daß durch Diagonalisierung von 4.4 die Eigenwertdifferenzen sofort die Resonanzfrequenzen liefern würden. Experimentell erscheint dies bei optischem Nachweis der magnetischen Resonanz durchaus realisierbar zu sein, da die Anforderungen an die Rauschfreiheit der MW-Signalquellen gering ist. Es könnten daher breitbandige MW-Helices verwendet werden.

6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

6.1.1 Optische Spektren und Nullfeld-ODMR des Chinoxalin

Von Chinoxalin in p-DBB wurden mit einem 1.5 m Monochromator hochaufgelöste optische Spektren aufgenommen. An Hand der Spektren läßt sich die Güte der Kristalle beurteilen und eventuell klären, ob unterschiedliche Einbaupositionen (sites) für Chinoxalin in p-DBB existieren [65].

Die Ergebnisse hingen stark von den einzelnen untersuchten Kristallen ab. Abb. 6.1 zeigt zwei Phosphoreszenzspektren ein und desselben Kristalls ^{*}). Das Spektrum mit geringer Auflösung zeigt, daß in diesem Kristall die intensivste Linie nicht der P_{OO} -Bande (4686 Å) entspricht, sondern bei 4778 Å liegt. (Vgl. auch Naphthalin in Hexachlorbenzol [66].) In anderen Kristallen war die P_{OO} -Bande der intensivste Übergang.

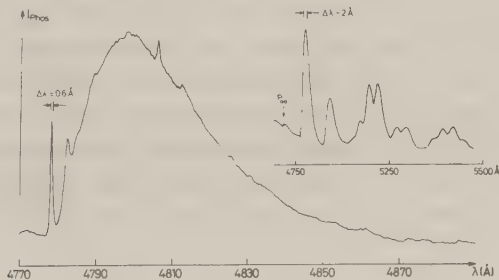


Abb. 6.1 Phosphoreszenzspektren von Chinoxalin in DBB mit unterschiedlicher Auflösung $\Delta\lambda$

Prinzipiell gibt es für das beobachtete Verhalten zwei Erklärungsmöglichkeiten. In Abhängigkeit von den Bindungen des

^{*}) Die Anregung erfolgte mit einer 100 Watt Quecksilberlampe und einer Filterkombination aus einem Reflexionsfilter KV 360 (Schott) und einem UG5 Filter (Schott).

Kristallwachstums gibt es

- (1) mindestens zwei Einbaumöglichkeiten unterschiedlicher Fallentiefe mit einer Energiedifferenz von etwa 410 cm^{-1} . Bei der tiefen Falle könnte es sich um Chinoxalin-Moleküle in der Nähe eines durch Kristallfehler gestörten DBB-Moleküls handeln,
- (2) mindestens zwei Einbaumöglichkeiten annähernd gleicher Fallentiefe aber unterschiedlicher Wirts-Gast-Wechselwirkungen, so daß gewisse optische Übergänge verstärkt werden (z.B. Ref. [67,68]).

Die in der Literatur berichteten Feinstrukturparameter [42] für Chinoxalin in DBB wurden überprüft, um in Anbetracht der Möglichkeit unterschiedlicher Fallen sicherzustellen, daß an den gleichen Fallen gemessen wurde. Die Messungen wurden an der in [31] beschriebenen Apparatur durchgeführt.

Abb. 6.2 zeigt den Übergang $X \leftrightarrow Z$ nachgewiesen auf der 4778 Å Linie (Abb. 6.1). Die Resonanzfrequenz ist $3.842(1) \text{ GHz}$, verglichen mit 3.840 GHz gemessen von Chen et al. [42]. In den meisten Kristallen überwog die gestörte Chinoxalin-„Falle“. Es wurden daher alle Messungen an dieser „Falle“ durchgeführt, die die gleiche Feinstruktur wie die in [42] berichtete besitzt.

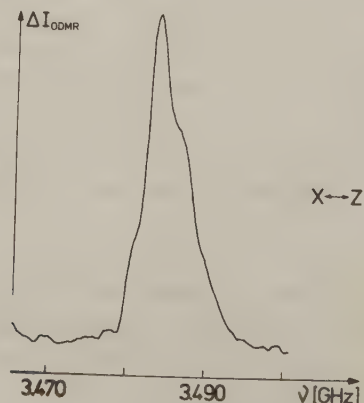


Abb. 6.2 Nullfeld ODMR-Spektrum des Übergangs $X \leftrightarrow Z$ von Chinoxalin in DBB

6.1.2 Charakterisierung der Hochfeld-ODMR des Chinoxalin

Das beste Signal/Rauschverhältnis der ODMR wurde mit breitbandigem Nachweis (d.h. $\approx 150 \text{ \AA}$ Auflösung des $1/4 \text{ m}$ Monochromators) erreicht. Das Rauschen wurde durch die Intensitätsschwankungen der anregenden Quecksilberlampe bestimmt. ODMR-Spektren konnten auf zweierlei Weise erhalten werden.

- (1) Bei für den ODMR-Effekt günstigen Orientierungen des Kristalls wurde die Phosphoreszenzintensität unkodiert in Abhängigkeit des äußeren Feldes unter Einstrahlung von Mikrowellen beobachtet. In Abb. 6.3 ist die absolute Phosphoreszenzintensität für eine Kristallorientierung H_0 annähernd parallel zu Z aufgetragen. Beim Ansteigen des Feldes beobachtet man eine starke Zunahme der Phosphoreszenzintensität sowie mehrere resonanzartige Übergänge. Die mit CR (Cross-Relaxation) und LAC (Level-Anti-Crossing) bezeichneten Linien werden auch ohne Mikrowelleneinstrahlung erhalten.

Bei den übrigen Linien handelt es sich um mikrowellen-induzierte Änderungen der Phosphoreszenzintensität eines der Moleküle in der Einheitszelle.

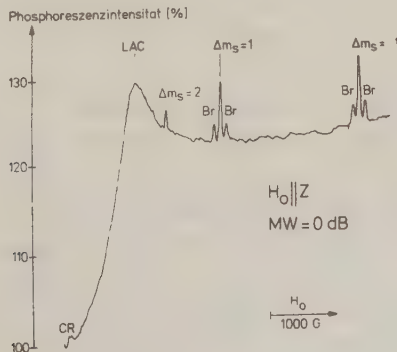


Abb. 6.3 Phosphoreszenzintensität bei MW-Einstrahlung in Abhängigkeit des äußeren Feldes

- (2) Eine Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses wird durch Anwendung von niederfrequenter Feldmodulation erzielt. In Abb. 6.4 wird das zu 6.3 äquivalente Spektrum gezeigt.

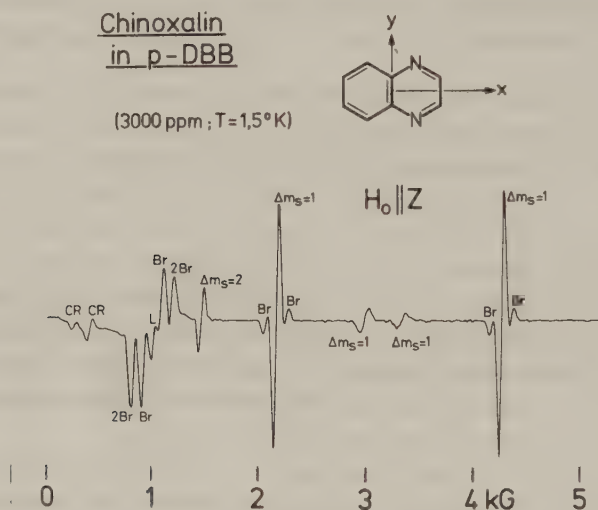


Abb. 6.4 Lock-in Signal der Phosphoreszenz bei MW-Einstrahlung in Abhängigkeit des Feldes H_0 für die Orientierung $H_0 \parallel Z$

Die Orientierung von H_0 entlang der molekularen Z-Achse ist verbessert worden. Die LAC-Linie weist dadurch zusätzliche Struktur auf. Nun sind auch die Resonanzübergänge des zweiten Moleküls in der Einheitszelle nachweisbar. Die Abbildungen 6.5 und 6.6 zeigen ODMR-Spektren bei einer Orientierung des Feldes annähernd entlang der X- bzw. Y-Achse des Moleküls. Bei der Orientierung $H_0 \parallel X$ tritt ebenfalls eine LAC-Linie auf. In der Orientierung $H_0 \parallel Y$ beobachtet man für die $\Delta m_S = 1$ Übergänge anstelle einer Phosphoreszenzzunahme eine Abnahme. Ein Vergleich

der drei Hauptachsenorientierungen zeigt die erwartete drastische Orientierungsabhängigkeit der ODMR-Intensität. Ein quantitativer Vergleich berechneter ODMR-Effekte mit experimentellen erweist sich als schwierig, da zum einen der Anteil des Streulichts (einschließlich der Phosphoreszenz von „fehlorientierten“ Molekülen), zum anderen die Anzahl der MW-gesättigten ESR-Übergänge nicht bekannt ist. Die qualitative Übereinstimmung berechneter und gemessener Effekte ist in Tabelle 6.1 ersichtlich. Die Ergebnisse für Orientierungen entlang der X- und Y-Achse hängen stark von der Güte der Einkristalle ab. Dies deutet darauf hin, daß unter Beibehaltung einer gemeinsamen Z-Achse die Ebenen der eingebauten Moleküle gegeneinander gedreht sind.

Tabelle 6.1 Theoretische und experimentelle ODMR-Effekte für Chinoxalin in %

	<u>Theorie</u>		<u>Experiment</u>	
	Durol	DBB	Durol	DBB
X	- 1.2	50		14
Y	- 1.7	0.3	- 1.5	≤ 1
Z	- 0.5	36		28

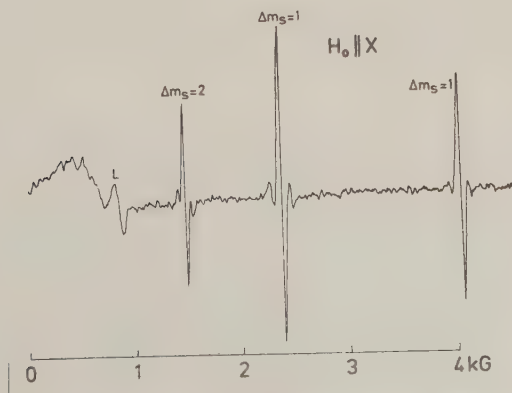


Abb. 6.5 ODMR-Spektrum von Chinoxalin in DBB für $H_0 \parallel X$

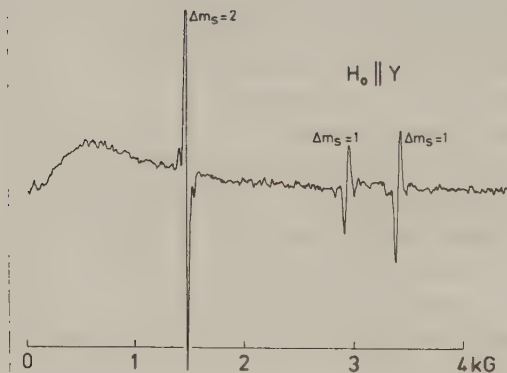


Abb. 6.6 ODMR-Spektrum von Chinoxalin in DBB für $H_0 \parallel Y$

Aus den Abbildungen 6.3 bis 6.6 wird deutlich, daß neben den erwarteten 4 mikrowelleninduzierten Übergängen eine Reihe weiterer Linien beobachtbar sind. Das Auftreten zusätzlicher Linien erfordert Kriterien, die es ermöglichen, die Herkunft solcher Resonanzen zu bestimmen. Bei den vorliegenden Messungen wurden drei Verfahren angewendet:

- (1) ODMR-induzierte Phosphoreszenz
- (2) Variation der MW-Leistung
- (3) Variation der Feldmodulationsfrequenz.

zu (1) Bei diesem Verfahren wird das Magnetfeld auf die zu untersuchende magnetische Resonanzlinie eingestellt und ein Phosphoreszenzspektrum aufgenommen. Auf diese Weise erhält man nur Phosphoreszenzänderungen, die mit dieser Resonanzlinie korreliert sind und es ist möglich, magnetische Resonanzlinien optischen Übergängen zuzuordnen und umgekehrt. Dadurch ist eine Unterscheidung angeregter Spezies und - bei genügender optischer Auflösung - die Unterscheidung verschiede-

ner X-Fallen durchgeführt worden [69]. Abb. 6.7 zeigt ein ODMR- und ein ODENDOR-induziertes Phosphoreszenzspektrum. Trotz der geringen Auflösung von $150 \text{ \AA}$ erkennt man z.B., daß die kurzwellige Schulter in der reinen Phosphoreszenz nicht zum Chinoxalin gehört (Phosphoreszenz des Kristallhalters). Alle Linien in den Abbildungen 6.3 bis 6.6 einschließlich des starken Phosphoreszenzanstiegs in Abb. 6.3 wiesen identische, dem Chinoxalin zuzuordnende, MW-induzierte Phosphoreszenzspektren auf.

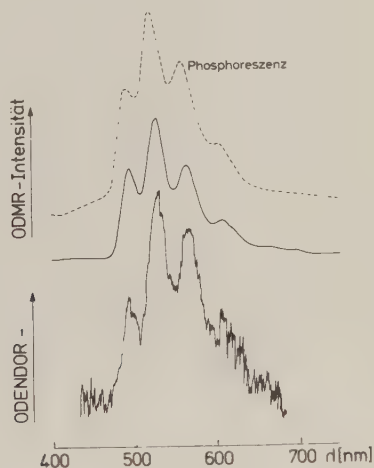


Abb. 6.7 ODMR- und ODENDOR-induzierte Phosphoreszenzspektren von Chinoxalin ($\Delta\lambda = 150 \text{ \AA}$)

- zu (2) Bei Variation der MW-Leistung erwartet man Aufschlüsse über die „Erlaubtheit“ eines Resonanzübergangs. In Abb. 6.8 ist der Niederfeldübergang für H_0 parallel der kristallographischen C-Achse in Abhängigkeit der eingestrahlten MW-Leistung dargestellt. Bei Leistungen kleiner als - 15 dB der maximal zur Verfügung stehenden MW-Leistung treten nur die zu den beiden Molekülen in der Einheitszelle gehörenden Resonanzübergänge auf.

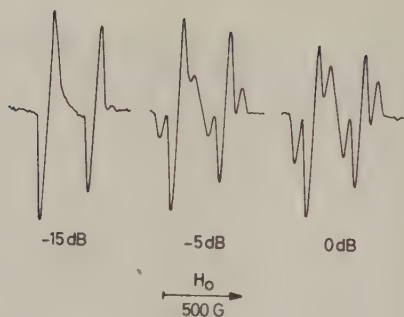


Abb. 6.8 ODMR-Spektren
als Funktion der MW-
Leistung

Bei Erhöhung der Leistung treten jeweils Satellitenlinien mit einem Abstand von 172 Gauß auf. Dieser Abstand von 498 MHz stimmt gut mit der mittleren Quadrupolkopplung im Singulettzustand von ^{79}Br und ^{81}Br von 543 und 454 MHz [70] überein. Die beobachtete Leistungsabhängigkeit legt daher nahe, daß es sich um in der ESR in 1. Ordnung verbotene $\Delta m_I = \pm 1$ Übergänge handelt (Brom hat einen Kernspin 3/2). Da Brom nur in den Wirtsmolekülen vorhanden ist, handelt es sich um Gast-Wirt-Wechselwirkung. Das Auftreten verbotener Brom-Kernspin-Übergänge ist wiederholt beobachtet worden [17, 18].

CHINOXALIN / DBB

$H_0 \parallel z$ $T = 1,3^\circ\text{K}$

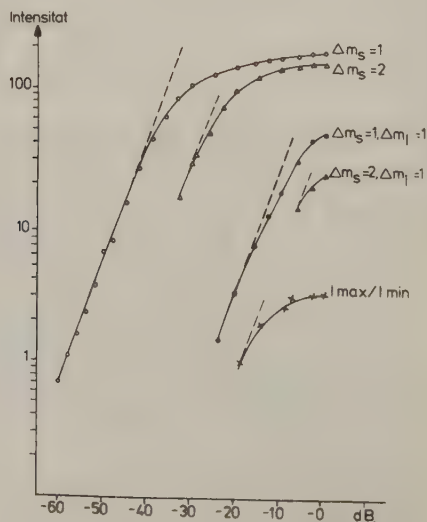


Abb. 6.9 ODMR-Liniens-
intensitäten als Funk-
tion der MW-Leistung
für $H_0 \parallel z$. Die Erklä-
rung von $I_{\max}/I_{\min}$ er-
folgt in Kapitel 8.43.

Abb. 6.9 zeigt die ODMR-Intensität typischer ODMR-Linien als Funktion der MW-Leistung. Es ist sofort ersichtlich, daß drei „Arten“ von mikrowellenabhängigen Übergängen vorhanden sind: erlaubte $\Delta m_S = 1$ Übergänge, „verbotene“ $\Delta m_S = 2$ Übergänge, und „verbotene“ $\Delta m_I = 1$, $\Delta m_S = 1$ Übergänge.

zu (3) In 2.4 war darauf hingewiesen worden, daß die Modulationsfrequenz ω so gewählt werden muß, daß $\omega = (k_i + k_j)/2$ ist, falls die Spin-Gitter-Relaxation vernachlässigt werden kann. k_i und k_j sind die Zerfallsraten der an einem ESR-Übergang beteiligten Triplettsubniveaus. Durch Variation der Feldmodulationsfrequenzen lassen sich dann Linien unterschiedlicher Kinetik entweder auf unterschiedliche Effekte in ein und demselben Molekül (Kapitel 8) oder aber auf unterschiedliche Spezies zurückführen [71].

Abb. 6.10 zeigt das Ergebnis für Chinoxalin in DBB. Auf Grund der in Tabelle 2.2 zusammengefaßten Kinetik erwartet man eine maximale Signalintensität zwischen 3 und 10 Hz. Dies war in den meisten Kristallen bis zu

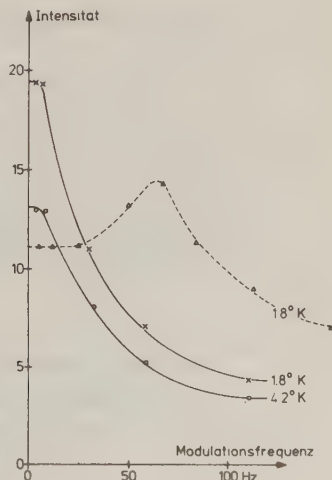


Abb. 6.10 ODMR-Linienintensitäten von Chinoxalin in DBB als Funktion der Feldmodulationsfrequenz für zwei unterschiedliche Kristalle (o, x bzw. Δ)

Temperaturen von 4.2 K für alle $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_S = 2$ und $\Delta m_I = 1$ Übergänge der Fall. Lediglich der in Abb. 6.3 gezeigte strukturlöse Anstieg der Phosphoreszenz zeigte bis zu Modulationsfrequenzen von 10 kHz keine Intensitätsvariation. Hierbei handelt es sich um Phosphoreszenzänderungen auf Grund der Mischung der Nullfeld-Triplettfunktionen durch die Zeemanwechselwirkung. Die obere Grenze der Modulationsfrequenz ist dann durch die Größe V_{ij} gegeben, wobei V_{ij} derjenige Anteil der Zeemanwechselwirkung ist, der die Mischung der Zustände i und j bewirkt.

In einigen Kristallen wurde jedoch eine abweichende konzentrationsunabhängige Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz beobachtet (Abb. 6.10). Diese Beobachtung ist gut verträglich mit dem in 6.1.1 postulierten Vorhandensein unterschiedlicher Fallen. Daß diese unterschiedliche Zerfallsraten besitzen können, ist z.B. für halogenierte Naphthaline beobachtet worden [72]. Das bei etwa 65 Hz auftretende Intensitätsmaximum kann wahrscheinlich durch bei schneller Feldmodulation auftretende Transient-Effekte [73] erklärt werden.

6.1.3 Optische Spektren und ODMR des p-DCB

In einigen ODMR-Spektren des Chinoxalin in DBB traten zusätzliche mikrowellenunabhängige Signale bei Feldstärken von etwa 100 Gauß auf (Abb. 6.11a). Dieses Auftreten war verbunden mit einer Zunahme der Phosphoreszenz unterhalb von 469 nm (P_{OO} -Bande des Chinoxalin) ^{*)}. Abb. 6.12a zeigt die ODMR-induzierte Phosphoreszenz einer dieser zusätzlichen Linien, aus der

^{*)} Das Abklingen dieser zusätzlichen Phosphoreszenz zu kurzen Wellenlängen wird durch die Verwendung eines Kantenfilters von 389 nm im Nachweisstrahlengang vorgetäuscht.

ersichtlich ist, daß diese Linie die gesamte Phosphoreszenz beeinflusst.

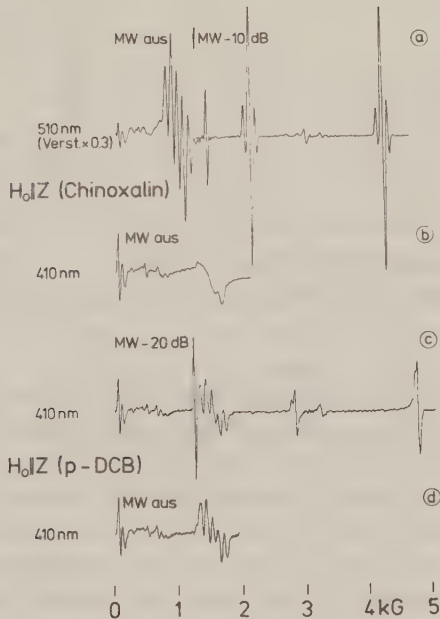


Abb. 6.11 ODMR-Spektren von Chinoxalin und p-DCB in ein und demselben Wirtskristall

Der optische Nachweis von ODMR auf der Wellenlänge 410 nm ist in Abb. 6.11 dargestellt. Eine Neuorientierung des Kristalls um einige Grad führt zu den Spektren 6.11c bzw. 6.11d. Die in Abb. 6.11a dem Chinoxalin zuzuordnenden Linien treten nicht mehr auf, stattdessen jedoch bisher nicht beobachtete Linien.

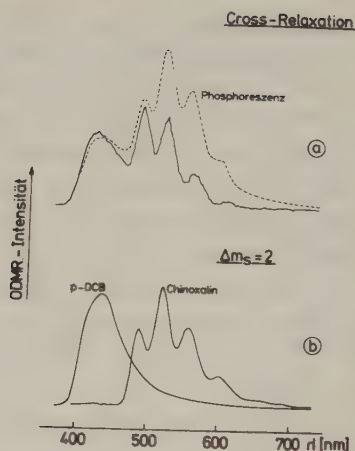


Abb. 6.12 ODMR-induzierte Phosphoreszenzspektren des mit Chinoxalin und p-DCB dotierten Wirtskristalls

In Abb. 6.12b zeigen die ODMR-induzierten Phosphoreszenzspektren zweier unterschiedlicher ODMR-Linien, daß zwei Spezies mit von einander unabhängigen Phosphoreszenzspektren existieren. Diese Spezies stehen jedoch in Wechselwirkung miteinander, da die ODMR-induzierten Phosphoreszenzspektren der bei etwa 100 Gauß auftretenden ODMR-Linien jeweils das gesamte Phosphoreszenzspektrum reproduzieren (Abb. 6.12a).

Analog zu den Untersuchungen am Chinoxalin treten bei Erhöhung der Mikrowellenleistung ebenfalls „verbotene“ $\Delta m_I = 1$, $\Delta m_S = 1$ Übergänge des Brom auf. Eine Unterscheidung der $\Delta m_S = 1$ und $\Delta m_S = 2$ Übergänge ist ebenfalls möglich.

Die Variation der Modulationsfrequenz (Abb. 6.13) zeigt ein von der Chinoxalin-Kinetik abweichendes Verhalten. Das Intensitätsmaximum bei etwa 30 Hz ist wiederum auf Transient-Effekte zurückzuführen.

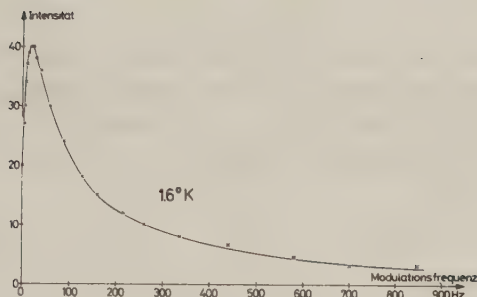


Abb. 6.13 ODMR-Linienintensitäten von p-DCB als Funktion der Feldmodulationsfrequenz

Zur Identifizierung des unbekannten Moleküls wurden hochaufgelöste Phosphoreszenzspektren sowie Nullfeld-ODMR-Spektren aufgenommen ^{*}). Die ODMR-Spektren wurden auf der aufgelösten P_{OO} -Bande (3590 Å) bei einer Temperatur von 1.3 K aufgenommen. Es konnten zwei ODMR-Übergänge nachgewiesen werden, von denen der hochfrequente Übergang in Abb. 6.14 dargestellt ist.

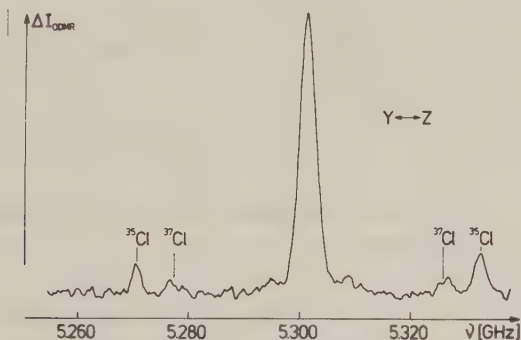


Abb. 6.14 Nullfeld ODMR-Spektrum des Übergangs $Y \leftrightarrow Z$ von p-DCB in DBB

^{*}) Anregung: HBO 100 Watt, Reflexionsfilter 310 nm (Schott), Farbglaskombination 313 nm (Schott); Nachweis 1,5 m Monochromator, Kantenfilter 360 nm.

Der Übergang bei 5.3039 GHz weist 4 weitere Satellitenlinien auf mit einem Abstand, der der Größenordnung der Quadrupolkopplung von ^{35}Cl und ^{37}Cl entspricht. Die ODMR-induzierte Phosphoreszenz wird in Abb. 6.15 gezeigt.

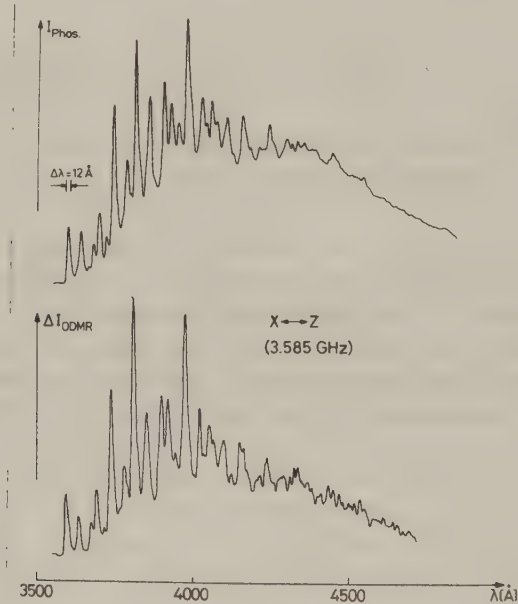


Abb. 6.15 Nullfeld ODMR-induziertes Phosphoreszenzspektrum von p-DCB

Tabelle 6.2 zeigt einen Vergleich mit bereits bekannten p-DCB Feinstruktur- und Chlorquadrupoldaten. Auf Grund dieses Vergleichs können die beobachteten Spektren einer Verunreinigung durch p-DCB zugeordnet werden.

Tabelle 6.2

Feinstrukturtensor von p-DCB [GHz]				
	X-Falle a)	DBB b)	DBB c)	
X	616.1	620.6	622	(2)
Y	2372.7	2344.4	2340	(2)
Z	- 2988.8	- 2965.0	- 2963	(2)
Cl-Quadrupolübergänge [MHz]				
X ↔ Z				
³⁵ Cl	32.06; 32.96		31.9; 31.8	(4)
³⁷ Cl	25.12; 26.00			
Y ↔ Z				
³⁵ Cl	31.75; 33.13		32.3; 32.9	(3)
³⁷ Cl	24.94; 26.19		25.4; 25.7	(6)
P ₀₀		3590 Å	3590 Å	

a) Ref. [4]

b) Ref. [16]

c) eigene Messung

Zur Überprüfung dieser Zuordnung wurde ein DBB-Kristall gezielt mit DCB dotiert. Die ODMR- und ODENDOR-Messungen stimmten mit denen in verunreinigten Kristallen überein. Es liegt die Vermutung nahe, daß die verwendeten Ausgangsmaterialien von DBB bereits p-DCB enthielten, welches auf Grund der sehr ähnlichen Diffusionskoeffizienten dann nicht mehr genügend zonengereinigt werden konnte.

Die durchgeführten Experimente und Überlegungen zeigen, daß durch die Kombination von Nullfeld- und Hochfeld-ODMR sowie der Variation von experimentellen Parametern eine Zuordnung zunächst unbekannter Triplettzustände durchgeführt werden kann.

6.2 Ergebnisse der ODMR

6.2.1 Chinoxalin

Feinstruktur

Feinstruktur-Messungen sind für Chinoxalin in Durol von Vincent und Maki [74] sowie Schmidt und v.d. Waals [30] durchgeführt worden. Für Chinoxalin in DBB wurden Nullfeld-ODMR-Messungen von Chen und Hirota [42] berichtet. Tabelle 2.1 faßt die Ergebnisse zusammen. Die Vorzeichen wurden nicht bestimmt, können aber in Analogie mit denjenigen zu Naphthalin festgelegt werden. Der Bezug zu den Hauptachsen ist aus Abb. 2.4 ersichtlich.

Orientierung

Die Winkelabhängigkeit der ODMR-Spektren wurde in 3 zueinander senkrechten Ebenen (Abb. 5.1) aufgenommen und in den Abbn. 6.16 dargestellt. Die Periodizität der Winkelabhängigkeit der Spektren konnte nur in der X', Z' -Ebene überprüft werden. Sie war besser als 1° . In den beiden anderen Ebenen wird das Magnetfeld gedreht (max. $\pm 90^\circ$). Bei einer Drehung um $\pm 90^\circ$ ist jedoch H_0 annähernd parallel zum MW-Feld im Resonator, so daß ESR-Übergänge $\Delta m_S = \pm 1$ nicht mehr induziert werden.

Die Drehebene waren so ausgewählt worden, daß für das Molekül (A) in der Einheitszelle optimale ODMR-Intensitäten zu erwarten waren. Zur optimalen Orientierung von H_0 entlang der der Z-Achse des Moleküls wurde die extrem starke Abhängigkeit der Linienbreite der LAC-Linien benutzt [9]. (Entlang der X-Achse war dieser Effekt nur sehr bedingt nutzbar (vgl. Kapitel 8).) Dadurch wurde die Reproduzierbarkeit der Orientierung $H_0 \parallel Z$ besser als 0.3° . Für die X', Z' -Ebene ist die Differenz der Resonanzfelder in Abb. 6.17 aufgetragen. Vergleichbare Auftragungen wurden für die beiden anderen Ebenen vorgenommen und daraus - wie in Kapitel 5 beschrieben - die

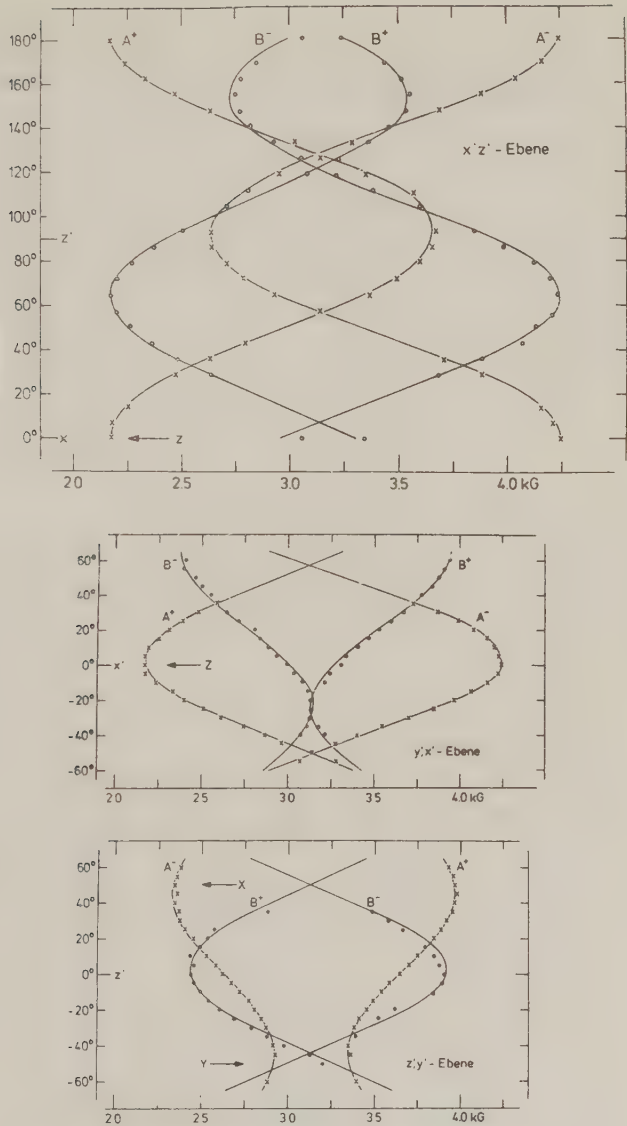


Abb. 6.16 Winkelabhängigkeit der ODMR-Übergänge von Chinoxalin in drei zueinander senkrechten Kristallebenen. X', Z' indiziert die Spaltebene b, c. Die annähernde Lage der Hauptachse des Feinstruktur tensors ist eingezeichnet.

vorläufige Orientierung des Moleküls im gewählten Kristallachsensystem bestimmt.

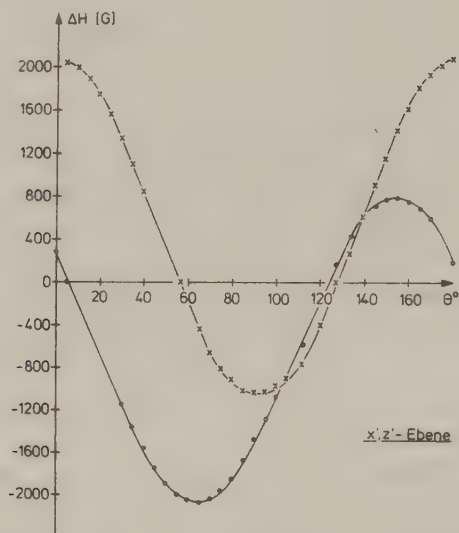


Abb. 6.17 Differenz der Resonanzfelder in der b,c-Spaltebene

Unter Benutzung der aus Nullfeld-Messungen bekannten Feinstruktur wurden dann der g-Tensor sowie die Orientierung des Moleküls (Eulerwinkel) durch einen gemeinsamen Fit der drei Ebenen des Moleküls (A) ermittelt. Das Ergebnis der auf Grund eines Fits berechneten Resonanzfelder sind die in den Abb. 6.16 durchgezogenen Linien. Der Fit für das Molekül (B) konvergiert zwar auch, jedoch waren die Fehler der Fitparameter deutlich größer als diejenigen für das Molekül (A) auf Grund des orientierungsbedingten schlechteren Signal/Rauschverhältnisses. Der Anpassungsfehler der Eulerwinkel liegt bei dem Molekül (A) zwischen 0.5° und 0.8° , beim Molekül (B) zwischen 0.7° und 1.5° .

Als einzige makroskopische Kristallgröße war eine Orientierung der Spaltebene und somit der Kristallachse a' im gewählten Kristallachsensystem (x', y', z') bekannt. Die Auswertung

der Messungen ergab mit Hilfe des Linienbreiteneffekts der LAC-Linien, daß die molekulare Z-Achse innerhalb von 0.5° in der Spaltebene des Kristalls liegt. Damit ist die Z',Y'-Ebene identisch mit der Y,X-Ebene des Moleküls. Auf diese Weise konnte ohne weitere makroskopische Kristallorientierung unter Ausnutzung der Orthonormalität der unitären Transformation zwischen Molekül- und Kristallachsensystem die vollständige Drehmatrix bestimmt werden unter der Voraussetzung, daß das Feinstrukturachsensystem identisch mit dem Symmetrieachsensystem des Moleküls ist. Tabelle 6.3 enthält die Richtungskosinusse für Chinoxalin in DBB, sowie diejenigen für das ungestörte DBB-Molekül.

Die Winkel zwischen den Molekülachsen des eingebauten Chinoxalin und des ungestörten DBB betrugen $\delta x = 4.8^\circ$, $\delta y = 5^\circ$ und $\delta z = 10.5^\circ$. Der geringe Fehler von 1° wird erreicht durch die Verwendung des aus Nullfeld-Messungen bestimmten Feinstrukturtensors in Verbindung mit dem Linienbreiteneffekt der LAC-Linien.

Tabelle 6.3 Matrix der Richtungskosinusse von Chinoxalin und DBB

p-DBB a)	a'	b	c
X	0.738	0.582	0.342
Y	- 0.675	0.644	0.360
Z	0.011	- 0.496	0.868
Chinoxalin			
X	0.794	0.529	0.300
Y	- 0.608	0.686	0.400
Z	0.000	- 0.500	0.866

a) Ref. [50]

g-Tensor

Der Fit ergab unter der Voraussetzung der Kollinearität des g- und D-Tensors eine starke Anisotropie des g-Tensors (Tabelle 6.4).

Tabelle 6.4 g-Tensor des Chinoxalin

	Chinox./DBB	Chinox./Durol ^{a)}	N/Durol ^{b)}	1-BN/Durol ^{c)}
g_{XX}	2.008 (2)	2.0047 (5)	2.0030	2.003 (3)
g_{YY}	2.005 (2)	2.0035 (5)	2.0030	2.003 (3)
g_{ZZ}	1.988 (3)	2.0037 (5)	2.0029	1.994 (3)

a) Ref. [74]

b) Naphthalin/Durol Ref. [107]

c) 1-Bromnaphthalin/Durol Ref. [18]

Ein Vergleich (Tabelle 6.4) mit halogenierten Naphthalinen [18,19] legt die Vermutung nahe, daß es sich auch in diesem Fall um Schweratomeffekte - in diesem Fall von Schweratomen des Wirts - handelt.

Um sicherzustellen, daß die Anisotropie nicht durch die möglicherweise falsche Annahme der Kollinearität der Tensoren vorgetäuscht wird, wurde diese Annahme fallengelassen. Die Änderung von g_{ZZ} lag innerhalb des Fehlers ($g_{XZ} \approx g_{YZ} < 0.001$), so daß davon ausgegangen werden kann, daß die out-of-plane Achsen der Tensoren kollinear sind. g_{XX} wurde zu 2.010 und g_{YY} zu 2.001 ($g_{XY} = -0.004$) mit einem Fehler von 0.003 bestimmt. Die Fehler sind allerdings zu groß, um daraus den Schluß der Verletzung der Kollinearität der X- und Y-Achsen ziehen zu können.

6.2.2 p-DCB

Feinstruktur

Feinstrukturmessungen und g-Tensor-Messungen am DCB sind von Kotamandaraman et al. [16] in DBB-Einkristallen durch optischen Nachweis im Hochfeld durchgeführt worden. Die Ergebnisse für die Feinstruktur wurden bereits in Tabelle 6.2 wiedergegeben.

Orientierung

Die Ergebnisse der eigenen winkelabhängigen ODMR-Messungen sind in den Abbn. 6.18 dargestellt. Erschwerend bei der Auswertung ist das Vorhandensein mindestens 2 unterschiedlicher Einbaupositionen [16], die nicht immer durch ihre relativen Intensitäten voneinander eindeutig zu unterscheiden waren. Im Gegensatz zu Ref. [16] wurden auch für $H_0 \parallel Z$ mindestens 2 Linien beobachtet.

Die LAC-Effekte - über die in Ref. [16] nicht berichtet wird - konnten wiederum zur Orientierungsbestimmung benutzt werden. Daraus folgt, daß die Z-Achse des p-DCB nicht in der Spaltebene des Kristalls liegt. Ohne zusätzliche makroskopische Orientierung des Kristalls kann deshalb nicht die vollständige unitäre Transformation zwischen Molekülsystem und Kristallsystem bestimmt werden. Man erhält für den Winkel, den die Z-Achsen von DCB und Chinoxalin miteinander bilden, $3.6 \pm 0.3^\circ$.

g-Tensor

Der unter Voraussetzung der Kollinearität erhaltene g-Tensor ist wie bereits in Ref. [16] berichtet, stark anisotrop (Tabelle 6.5), was wiederum auf interne und externe Schweratomeffekte zurückzuführen ist.

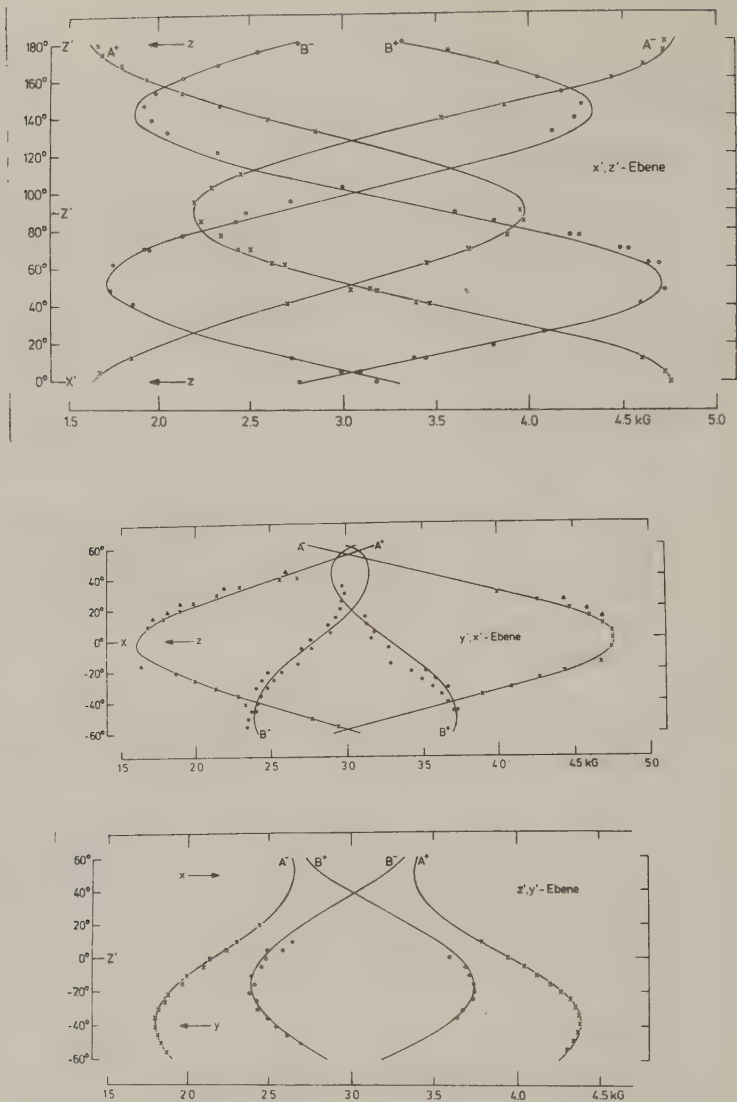


Abb. 6.18 Winkelabhängigkeit der ODMR-Übergänge von p-DCB in drei zueinander senkrechten Kristallebenen. X', Z' indiziert die Spaltebene b, c . Die annähernde Lage der Hauptachsen des Feinstrukturtenors ist eingezeichnet.

Tabelle 6.5 g-Tensor des p-DCB in DBB

	DCB/DBB ^[16]	DCB/DEB
g_{xx}	2.002 (1)	2.001 (2)
g_{yy}	2.001 (1)	2.001 (2)
g_{zz}	1.986 (3)	1.985 (3)

6.3 Charakterisierung des ODENDOR

6.3.1 Chinoxalin

ODENDOR-Spektren wurden erhalten, indem ein MW-Übergang sättigend auf dem Absorptionsmaximum einer ESR-Linie eingestrahlt und dann die ENDOR-Frequenz gesweept wurde. Die NMR-Frequenz (RF) wurde frequenzmoduliert, so daß differenzierte Resonanzlinien beobachtet werden. Abb. 6.19 zeigt ein ODENDOR-Spektrum der dem Chinoxalin zuzuordnenden Protonen für eine Orientierung von H_O in etwa parallel zur Z-Achse.

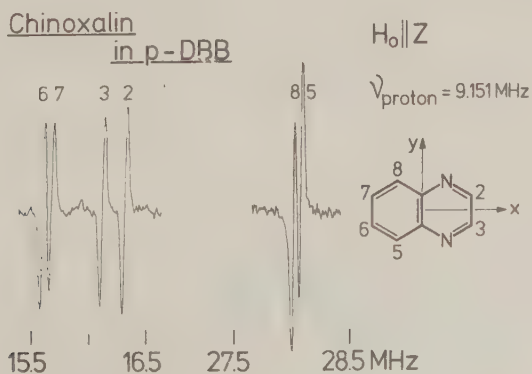


Abb. 6.19 ODENDOR-Spektrum der Protonen von Chinoxalin

Die Zuordnung der Linienpaare zu Molekülpositionen erfolgt auf Grund der ESR-Daten von Vincent [75]. Die Zuordnungen 8,5 sind austauschbar. Das Auftreten von 6 anstelle von auf Grund der Molekülsymmetrie zu erwartenden 3 Linien bedeutet die Aufhebung der Molekülsymmetrie.

Weitere Protonenlinien erhält man stets in der Nähe der freien Protonenfrequenz. Hierbei handelt es sich meistens um Wechselwirkungen mit den Protonen der Matrix. Das Auftreten der Matrixlinien wurde bisher in allen ENDOR-Messungen an Molekülen im Triplettzustand beobachtet [76].

Bei Orientierungen außerhalb der Molekülhauptachsen treten zusätzlich Hyperfeinaufspaltungen durch Kernspins der Gastmoleküle auf, da dann auf Grund der verletzten Hochfeldnäherung $\vec{S}_{\text{eff}}$ im Triplettniveau $m_S = |0\rangle$ von Null verschieden wird. Abb. 6.20 zeigt für die Orientierung $H_O \parallel Z$ die Matrix-Protonenkopplungen nachgewiesen auf der Tief- bzw. Hochfeld-ODMR-Linie. Die apparativen Bedingungen des oberen Spektrums entsprachen denjenigen in Abb. 6.19 (Verstärkung $\times 2$). Das obere Spektrum wurde mit höherer Zeitkonstante aufgenommen.

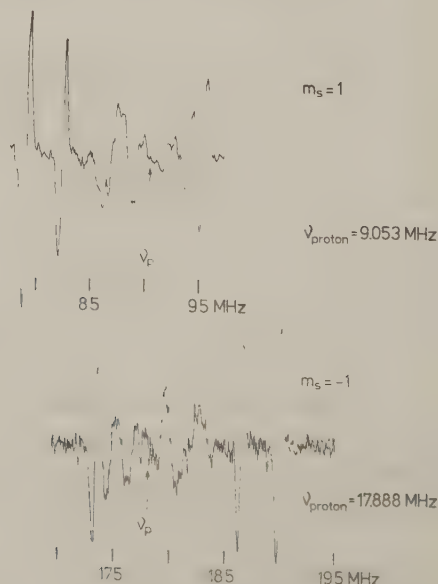


Abb. 6.20 ODEENDOR-Spektrum der Matrixprotonen von DBB

Dem Stickstoff zuzuordnende Linien konnten nicht nachgewiesen werden. Da die Hyperfeinkopplung von ^{14}N aus ESR-Messungen bekannt ist [75], wurde versucht, für die Orientierung $\text{H}_0 \parallel \text{Z}$ ^{14}N Resonanzen durch signal averaging nachzuweisen. Trotz eines Dynamikumfangs von 35 dB in Bezug auf die Protonen konnten keine ^{14}N -Übergänge eindeutig nachgewiesen werden. Lediglich im Frequenzbereich zwischen 0.6 und 4 MHz traten schwache, mehrere hundert kHz breite Signale auf. Durch die Strukturlosigkeit dieser Linien konnte die erwartete Verschiebung der Resonanzfrequenz beim Übergang von der Tieffeld- zur Hochfeld-ODMR-Linie allerdings nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die kleinsten erreichbaren Linienbreiten der Protonen betrugen etwa 30 kHz. Um maximale Signalintensitäten zu erhalten, wurden sie jedoch im allgemeinen ausmoduliert, was allerdings zu Linienverbreiterungen führt. Die in den Spektren abgebildeten Linien sind daher etwa 60 kHz breit. Die optimale Modulationsfrequenz war identisch mit derjenigen für die ODMR, was darauf hindeutet, daß die Kinetik (einschließlich Spin-Gitter-Relaxation) für Protonen durch die Tripletterfallsraten bestimmt wird. ODENDOR-Spektren konnten auch auf den $\Delta m_S = 2$ sowie den $\Delta m_I = 1$, $\Delta m_S = 1$ Übergängen (Abb. 6.21) erhalten werden.

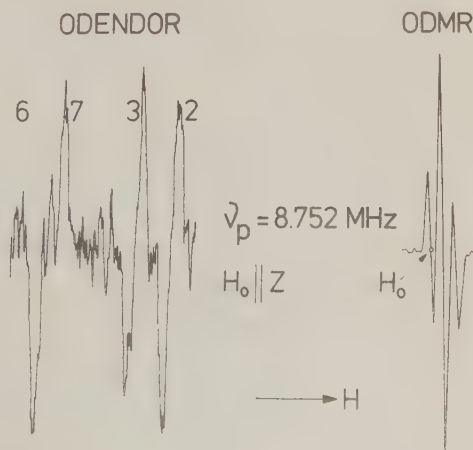


Abb. 6.21 ODENDOR-Spektren der Protonen von Chinoxalin in DBB nachgewiesen auf einem der verbotenen $\Delta m_I = 1$, $\Delta m_S = 1$ Übergänge

Leistungsverhalten

Abb. 6.22 zeigt das Verhalten der ODENDOR-Intensität in Abhängigkeit der MW- und RF-Leistung. Die Abnahme des ODENDOR-Signals bei hohen Mikrowellenleistungen ist darauf zurückzuführen, daß die beiden beteiligten ESR-Übergänge nicht mehr getrennt gesättigt werden können.

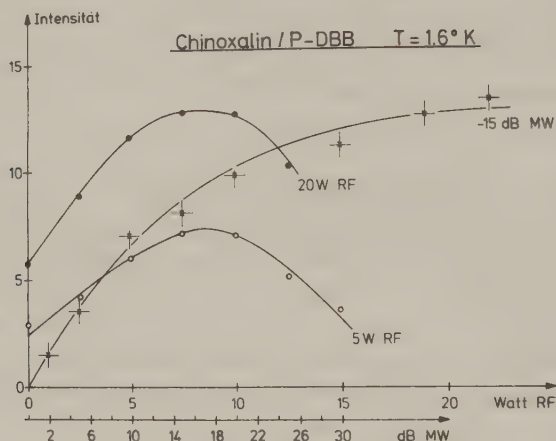


Abb. 6.22 Intensität der ODENDOR-Übergänge als Funktion der RF-Leistung bei fester MW-Leistung (x) und als Funktion der MW-Leistung bei zwei unterschiedlichen festen RF-Leistungen (o, ●)

ODENDOR-Effekt

Nur für die intensivste ODENDOR-Linie konnte der Effekt ohne Kodierung der RF direkt nachgewiesen werden. Er betrug für $\text{H}_2\text{O} \parallel Z$ $4 \pm 2\%$. Die aus der Beziehung 2.7 berechneten ODENDOR-Effekte sind in Tabelle 6.6 für die Hauptachsenorientierungen zusammengefaßt worden.

Tabelle 6.6 Theoretische ODENDOR-Effekte des Chinoxalin in %

	<u>Durol</u>		<u>DBB</u>	
	$I = 1/2$	$I = 1$	$I = 1/2$	$I = 1$
X	- 0.6	- 0.25	8.8	4.0
Y	- 0.04	- 0.01	0.03	0.01
Z	- 0.01	- 0.003	6.4	3.0

exp. $\approx 4\%$

Die Winkelabhängigkeit des Effekts wurde berechnet und in Abb. 6.23 mit den gemessenen Effekten verglichen.

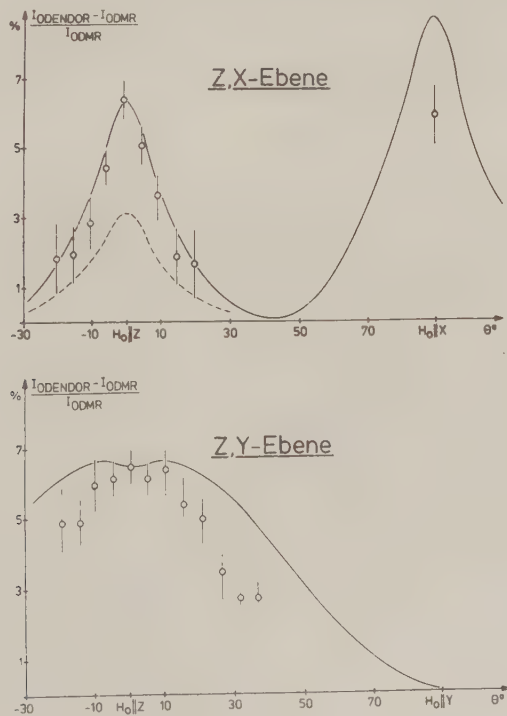


Abb. 6.23 Berechnete und gemessene ODENDOR-Effekte von Chinoxalin in DBB

Die gemessenen Werte wurden aus den ODENDOR-Signalamplituden bestimmt und auf den theoretischen Wert für $H_O \parallel Z$ normiert. Die eingetragenen Fehler sind durch das Signal/Rauschverhältnis bestimmt. Für $H_O \parallel Z$ wurde auch der zu erwartende Effekt für ^{14}N gestrichelt eingetragen. Auch in allen anderen Orientierungen liegt er in der gleichen Größenordnung unter dem für Protonen zu erwartenden Effekt.

Die ODENDOR-Effekte waren für die Chinoxalin-Protonen innerhalb von 10 % identisch, wenn der optische Nachweis auf der Tieffeld-ODMR-Linie $H_O \parallel Z$ stattfand. Wurde der Nachweis jedoch auf der Hochfeldlinie geführt, so zeigten einige der Protonen ein stark abweichendes Verhalten. Abb. 6.24 zeigt unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommene ODENDOR-Spektren, die zu der Hochfeld- bzw. Tieffeld-Linie gehören.

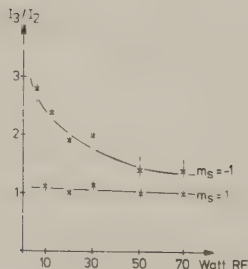
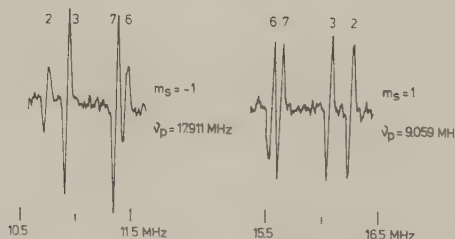


Abb. 6.24 ODENDOR-Intensitäten der Protonen von Chinoxalin in Abhängigkeit des m_S -Zustandes (oben) und der RF-Leistung (unten)

H_O war entlang der Z-Achse durch Ausnutzung des LAC-Linienbreiteneffekts orientiert worden. Es konnte eine Annäherung der Intensitätsverhältnisse durch Erhöhung der RF-Leistung erreicht werden. Die Linienbreiten der unterschiedlich intensiven Linien betrugen 50 ± 5 bzw. 50 ± 10 kHz (bei einem Modulationshub von 30 kHz p-p). Sowohl unterschiedliche Intensitäten als auch unterschiedliches Leistungsverhalten sind für HFS-Kopplungen annähernd gleicher Größe nicht mit dem bisher benutzten Modell der ODENDOR-Effekte erklärbar. Zur Klärung der Frage, ob es sich bei den Resonanzlinien um in der ODMR nicht auflösbare unterschiedliche sites handelt, wurden ODENDOR-Spektren auf unterschiedlichen Positionen der ODMR-Linie aufgenommen. Es konnten keine Veränderungen der Intensitätsverhältnisse beobachtet werden.

6.3.2 p-DCB

Messungen der Hyperfeinstruktur sind für p-DCB bisher nur durch ODMR im Nullfeld für die out-of-plane Komponenten A_{ZZ} von ^{35}Cl und ^{37}Cl in der Literatur berichtet worden [4].

Im Hochfeld konnten außer den Kopplungen um die freie Protonenfrequenz herum Protonenkopplungen für $H_O \parallel Z$ nachgewiesen werden. Für $H_O \parallel Z$ fällt die Tieffeldlinie in den Bereich der starken LAC-Linien und des $\Delta m_S = 2$ Übergangs. Die in Abb. 6.25 abgebildeten Linien konnten daher HFS-Kopplungen von Protonen nur zugeordnet werden, indem die Resonanzfrequenz des Resonators durch Variation der Eintauchtiefe des Suprasillichtleiters um 100 MHz variiert wurde. Die Verschiebung der ODENDOR-Resonanzfrequenz entsprach der erwarteten Verschiebung für Protonen von 150 kHz (± 50 kHz). Für Chlorkerne wäre eine maximale Verschiebung von 15 kHz zu erwarten gewesen.

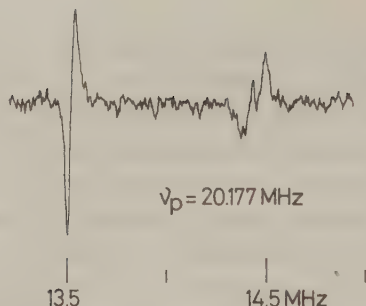


Abb. 6.25 ODENDOR-Spektrum der Protonen von p-DCB für eine Orientierung $H_O \parallel Z$ unter hochauflösenden experimentellen Bedingungen

Das Auftreten von mehr als einer Resonanzlinie für $H_O \parallel Z$ bedeutet die Aufhebung der D_{2h} -Punktsymmetrie des DCB im Triplettzustand. Die unsymmetrische Linienform der Linie bei 13.5 MHz ist nicht auf Transienteffekte zurückzuführen (siehe 6.1), da sie (1) unabhängig von der Vorschubrichtung der Resonanzfrequenz war und (2) auch amplitudenmodulierte Linien die gleiche Unsymmetrie zeigten.

Die Linienform war abhängig von der Position des Feldes H_O innerhalb des ODMR-Übergangs. Zusammen mit der Beobachtung, daß für diese Kristallorientierung die ODMR-Resonanzlinien zweier sites zu beobachten sind (Abb. 6.11c), ist diese Unsymmetrie auf die Überlagerung annähernd identischer HFS-Kopplungen unterschiedlicher sites zurückzuführen.

Die ODENDOR-Spektren des DCB als Verunreinigung stimmten vollständig mit denjenigen des dotierten DCB überein.

6.4 Hyperfeinstruktur der Protonen

6.4.1 Chinoxalin

In Abb. 6.26 ist $\Delta\nu = \nu_{\text{ENDOR}} - \nu_{\text{Proton}}$ aufgetragen worden. Die Auswertung der ODMR-Spektren ergab eine Fehlorientierung der Feinstrukturachse Z um etwa 5° für $\text{H}_\text{O} \parallel \text{Z}'$. Dies ist auch deutlich an der Verschiebung des stationären Wertes $\Delta\nu$ für die Protonen 5,8 ersichtlich.

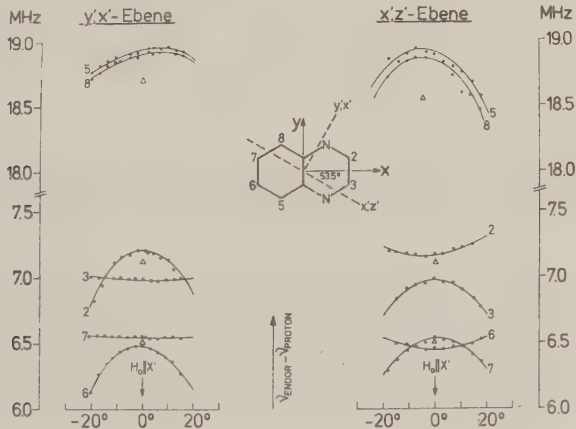


Abb. 6.26 Winkelabhängigkeit der ODENDOR-Spektren der Protonen von Chinoxalin in den Kristallebenen X', Z' (Spalt-ebene) und Y', X' (Δ = Chinoxalin in Durol)

Mit Hilfe des in Kapitel 5.2 beschriebenen Verfahrens und unter Ausnutzung der LAC-Effekte wurde nun der Kristall so orientiert, daß die Drehung in der molekularen X, Z - und Y, Z -Ebene erfolgte. Auf Grund der Fit-Fehler der Eulerschen Winkel ist die Einstellung der Ebenen nur mit $\pm 1.5^\circ$ Genauigkeit möglich. Die Fehlorientierung wurde durch erneute Analyse der ODMR-Spektren bestimmt und bei der Auswertung der ODENDOR-Spektren berücksichtigt. Die Meßergebnisse für diese Ebenen sind in Abb. 6.27 enthalten.

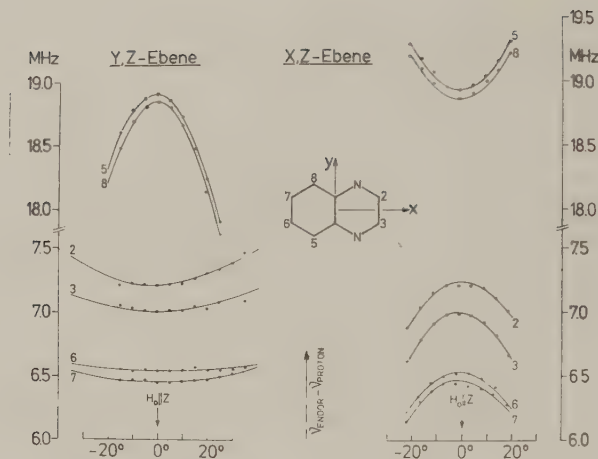


Abb. 6.27 Winkelabhängigkeit der ODENDOR-Spektren der Protonen von Chinoxalin in den Molekülebenen X,Z und Y,Z

Besonders schwierig gestaltet sich die Messung der Protonenkopplung 5 und 8. Auf Grund der geringen Differenz der beiden inäquivalenten Kopplungen von zum Teil nur 50 kHz war die Bestimmung der Linienlagen schwierig. Hinzu kommt, daß für alle Kopplungen außerhalb der für $\Delta\nu$ stationären Bereiche die Linienbreiten zunehmen. Die Verbreiterung ist umso stärker, je größer die Variation der Kopplung pro 1° ist. Dieser Effekt läßt sich deuten als inhomogene Verbreiterung der Resonanzlinien auf Grund von kleinen Fehlorientierungen der Moleküle in der Matrix. Aus diesem letzteren Grunde konnten die Kopplungen der Protonen 2 und 6 in der Y',Z'-Ebene nicht über den gesamten Bereich erfolgen (Abb. 6.28).

Die durchgezogenen Linien in allen Abbildungen sind das Ergebnis eines Fits der Hyperfeintensoren unter Verwendung der Meßwerte aus allen Ebenen. Konvergenz wurde nur unter der Annahme der Planarität des Moleküls erreicht. Innerhalb der Meßgenauigkeit von 1° stimmten die Hauptachsen der HFS-Tensoren für die Protonen 5 und 8 mit den Molekülachsen überein. Die auf diese

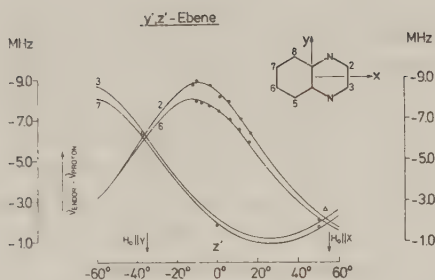


Abb. 6.28 Winkelabhängigkeit der ODENDOR-Spektren der Protonen von Chinoxalin in der Kristallebene Z', Y'

Weise bestimmten HFS-Tensoren sind in Tabelle 6.7 einschließlich des Fit-Fehlers zusammengefaßt. Die Beschreibung erfolgt im Hauptachsensystem der HFS-Tensoren. Bei Kenntnis der Vorzeichen der Feinstrukturparameter ergeben sich die Vorzeichen der HFS aus dem Experiment.

Tabelle 6.7 Protonenhyperfeintensoren im Chinoxalin [MHz]

	2	3	5	7	6	8
$A_{X''}$	-8.99 (5)	-8.87(20)	-27.65(20)	-8.15 (5)	-8.22(25)	-27.15(15)
$A_{Y''}$	-1.09(10)	-1.18(15)	- 8.26(30)	-1.03(10)	-0.96(10)	- 8.13(35)
$A_{Z''}$	-7.21 (1)	-7.02 (1)	-19.00 (3)	-6.47 (1)	-6.55 (1)	-18.70 (3)
$A_X^{[75]}$	2.58(20)		26.11(14)		2.58(20)	
A_Y	6.4		7.8			
A_Z	7.12(14)		18.55(18)		6.5 (24)	

6.4.2 DCB

Die Winkelabhängigkeit der ODMR- und damit auch der ODENDOR-Effekte ist für DCB stärker als für Chinoxalin. Hinzu kommt das Auftreten unterschiedlicher Einbaupositionen. Aus Intensitätsgründen erfolgte die winkelabhängige Bestimmung von HFS-Kopplungen nur in den Ebenen (X', Z' ; X', Y'). Die Abb. 6.29 zeigt, daß nur für eine Kopplung bei der Orientierung $H_0 \parallel Z$ der intensitätsstärksten Falle eindeutig ein stationärer Wert erhalten wird. Für die 2. Kopplung wurde aus Intensitätsgründen $\Delta\nu$ für die unaufgelöste Linie (Abb. 6.25) aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist wiederum ein Fit des HFS-Tensors mit den Meßwerten aus den beiden Ebenen.

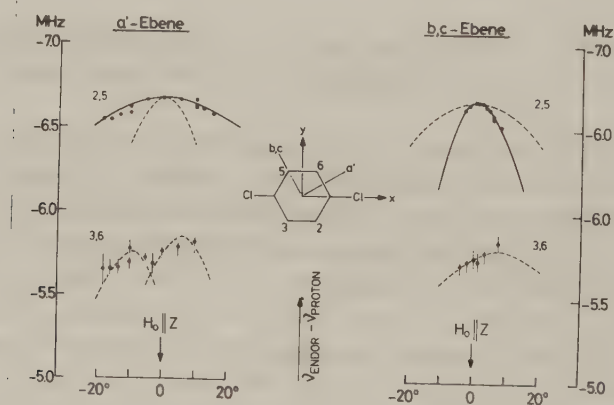


Abb. 6.29 Winkelabhängigkeit der ODENDOR-Spektren der Protonen von Chinoxalin in der Kristallebene Z', Y'

Die Tensorelemente für diese Kopplung im Hauptachsensystem des HFS-Tensors sind (in MHz) $A_X'' = -6.7 \pm 1.5$; $A_Y'' = -1.1 \pm 0.7$ und $A_Z'' = -6.680 \pm 0.009$. Der Winkel (X, X'') beträgt $39^\circ \pm 6^\circ$.

7. DISKUSSION

7.1 Berechnung der ODENDOR-Effekte

Die ODMR- und ODENDOR-Ergebnisse zeigen, daß durch den optischen Nachweis magnetischer Resonanz Feinstruktur, g-Tensor und die Hyperfeinstruktur der Protonen bestimmt werden können, obwohl durch die starke Winkelabhängigkeit der induzierten Phosphoreszenzänderungen selbst in der ODMR nicht in allen Orientierungen Resonanzübergänge erhalten werden. Diese Schwierigkeit kann nur überwunden werden durch den Einsatz meßdatenverarbeitender Rechenprogramme.

Eine experimentelle Möglichkeit der Überwindung eines Teils dieser Schwierigkeiten besteht darin, unterschiedliche Wirtskristalle einzusetzen, um die Spin-Bahn-Kopplungen selektiv zu beeinflussen. Für Chinoxalin wurden die besten ODMR-Effekte in Durol für $H_O \parallel Y$ und in p-DBB für $H_O \parallel X$ und $H_O \parallel Z$ erhalten. Der gezielte Einsatz von Wirtskristallen ist dann möglich, wenn die kinetischen Daten in diesem Wirtskristall bereits bekannt sind. Der Vergleich (Abb. 6.23, Tabelle 6.6 der für Chinoxalin in DBB nach Gl. 2.5 und 2.7 berechneten winkelabhängigen ODMR- und ODENDOR-Effekte mit den experimentellen Größen zeigt, daß eine gute qualitative Übereinstimmung zu erzielen ist.

7.2 Externe Schweratomeffekte auf Feinstruktur und g-Tensor

Die zur Effektoptimierung vorgeschlagene „Optimierung der Wirtskristalle“ erfordert jedoch die Klärung der Frage, inwieweit die molekularen Größen Feinstruktur, g-Tensor und Hyperfeinstruktur von der gewählten Matrix beeinflusst werden. Die berichteten Ergebnisse haben gezeigt, daß vor allem der Einfluß einer Matrix, die schwere Atome enthält, nicht vernachlässigt werden kann.

Die Diskussion der Ergebnisse soll daher so strukturiert werden, daß die molekularen Größen $\tilde{D}$, $\tilde{g}$ und $\tilde{A}$ und die Matrixeinfüsse auf diese Größen in diesem Kapitel behandelt werden. Die Deutung und Diskussion der ebenfalls von der Wechselwirkung mit der Matrix beeinflussten Phänomene der Crossrelaxation, des Levelanticrossing sowie der in der ESR „verbotenen“ Übergänge geschieht dann in einem folgenden Kapitel. Die Diskussion der Feinstruktur und des g-Tensors soll sich dabei auf Chinoxalin beschränken, da für p-DCB die Diskussion bereits an anderer Stelle geführt wurde [4,16,77].

Der Vergleich des $\tilde{D}$ - und $\tilde{g}$ -Tensors in Tabelle 2.1 und 6.4 sowie der Kinetik von Chinoxalin in DBB mit den Ergebnissen für Chinoxalin in Durol [74] und Naphthalin [78] zeigt deutlich den Einfluß der Matrix, der vor allem auf Schweratomeffekte durch die Bromkerne zurückzuführen ist. Das bedeutet, daß die beobachteten Effekte im wesentlichen im Rahmen von Spin-Bahn-Kopplungs-Mechanismen zu erklären sind, da Brom einen Spin-Bahn-Kopplungsparameter von 2450 cm^{-1} besitzt [63].

Die beobachteten Effekte auf den Feinstrukturtenor liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen, die für die internen Schweratomeffekte von 1-Bromnaphthalin [18], 2-Bromnaphthalin [80] sowie 2,3-Chlorchinoxalin [81] beobachtet werden. Einflüsse auf den g-Tensor wurden für 1-Bromnaphthalin und 1-Jodnaphthalin beschrieben [18,19]. Die dort berichteten Abweichungen vom g-Tensor des freien Elektrons liegen in der gleichen Größenordnung wie die für Chinoxalin in DBB beobachteten (Tabelle 6.4).

Die Abschätzung der Einflüsse der Spin-Bahn-Kopplung $\mathcal{H}_{SO}$ auf den $\tilde{D}$ - und $\tilde{g}$ -Tensor erfordert die Kenntnis der Position des Schweratoms im Molekülachsensystem, um zu entscheiden, welche Anteile von $\mathcal{H}_{SO}$ auf Grund der Symmetrien der zu mischenden Zustände Beiträge liefern.

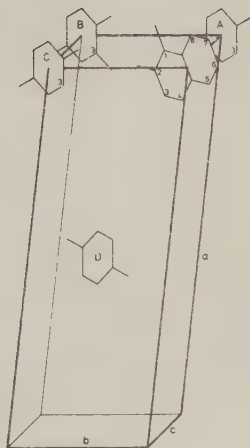


Abb. 7.1 Kristallstruktur von
p-DBB

Im Falle des Chinoxalin in DBB liegen die Abstände nächster Bromkerne der Wirtsmoleküle und den ^{12}C -Positionen im Chinoxalin bei $3.7 \text{ \AA}$, die Abstände zu Ladungsschwerpunkten in π_z -Orbitalen liegen bei $3.0 \text{ \AA}$ (Abb. 7.1). Der van der Waals Radius von Brom beträgt $1.95 \text{ \AA}$ [82]. Die Bromkerne der Moleküle entlang der kristallographischen c-Achse liegen unter- bzw. oberhalb der Molekülebene von Chinoxalin. Der Bromkern in Position 4 des Moleküls (B) befindet sich nahezu in der Ebene des Chinoxalins (Abb. 7.2) mit annähernd der gleichen X-Koordinate wie der Bromkern des 1-Bromnaphthalins. Diese Überlegungen zeigen, daß nicht eindeutig aus der Kristallstruktur geschlossen werden kann, durch welche Bromkerne die stärkste Störung zu erwarten ist, obwohl durch das lone-pair Orbital des Stickstoffes die Position 1 ausgezeichnet zu sein scheint. Spin-Bahn-Kopplungseffekte durch Bromkerne in Positionen analog zu einem 1,5-Dibromnaphthalin würden dann nur durch die Komponente l_y des Bahndrehimpulsoperators erfolgen.

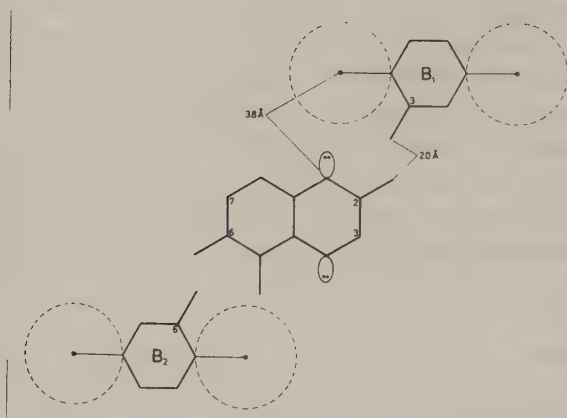


Abb. 7.2 Darstellung der durch translationsäquivalente Moleküle gebildeten Ebene (zur Identifizierung der Moleküle siehe Abb. 7.1)

7.3 Hyperfeinwechselwirkungen im Chinoxalin

Messungen der Hyperfeinstruktur des Chinoxalin wurden von Vincent [74] und Blok et al. [25] berichtet. Bei den Messungen von Vincent handelt es sich um hochauflösende ESR-Messungen bei 77 K von Chinoxalin und Chinoxalin -6,7 d₂ in deuteriertem Durol. Aufgelöste und deutbare Spektren wurden von Vincent nur für Orientierungen von H₀ entlang den Feinstrukturachsen erhalten. Dadurch konnten nur die HFS-Komponenten der Protonen und des Stickstoffs entlang diesen Achsen bestimmt werden (Tabelle 6.7). Die Zuordnung der Kopplungen zu den Positionen 2, 3 bzw. 6, 7 (Abb. 6.19) konnte mit Hilfe partieller Deuterierung vorgenommen werden und wird auch bei der Zuordnung im Wirtskristall DBB übernommen.

Blok et al. führten ENDOR-Messungen am voll deuterierten Chinoxalin in Durol -d₁₄ bei 1.3 K durch. Es konnte nur die

Deuterium Hyperfeinstruktur (einschließlich des Deuterium-Quadrupoltensors) für die Protonen 5,8 gemessen werden. Die Positionen 5,8 haben unterschiedliche Spindichten (Tabelle 7.1).

7.3.1 Spindichten

Aus den winkelabhängigen ODENDOR-Messungen geht bis auf die Positionen 5,8 eindeutig die Zuordnung der beobachteten Aufspaltungen zu Molekülpositionen hervor, da sowohl die Orientierung des Moleküls im Kristall als auch die Drehebene bekannt ist. Da die Positionen 5 und 8 auf Grund der (annähernden) C_{2v} -Symmetrie fast kollineare Hyperfeintensoren haben, war eine Zuordnung in diesem Fall nicht möglich.

Aus der Spur der in Tabelle 6.7 aufgeführten HFS-Tensoren lassen sich die isotropen Kopplungen bestimmen. Zwischen der isotropen Kopplungskonstante a_i der Protonen in aromatischen Systemen und der Spindichte ρ_i im π -Orbital des benachbarten Kohlenstoffatoms i besteht der Zusammenhang [83,84]

$$a_i = Q_{CH} \rho_i \quad (7.1)$$

Auch für Moleküle im angeregten Triplettzustand wurde dieser Zusammenhang für eine große Zahl von Molekülen bestätigt. Unter Verwendung von Q_{CH} von $-68,6 \text{ MHz}^*$) wurden die Spindichten für Chinoxalin in DBB bestimmt (Tabelle 7.1). Die Spindichte an den Stickstoffpositionen wurde abgeschätzt unter der Annahme, daß sich die Spindichte in den Positionen 9, 10 nicht wesentlich gegenüber denjenigen in der Matrix Durol bestimmten verändert.

*) Für Naphthalin wurde $Q = -68,6 \text{ MHz}$ ermittelt [85].

Tabelle 7.1 Spindichten im Chinoxalin

Pos.	a_{iso} [MHz]	ρ exp.			ρ theor.			
		DBB	DBB a)	Durol b)	Durol c)	SCF b)	ML d)	Indo
1			(0.125)	0.133		0.068	0.195	0.391
2	- 5.76		0.085	0.075		0.137	0.048	0.045
3	- 5.69		0.084					
5 e)	- 18.30		0.269	0.263	0.265	0.273	0.239	0.050
6	- 5.22		0.077	0.078		0.064	0.054	0.024
7	- 5.24		0.077					
8 e)	- 18.00		0.264		0.267			
9			(- 0.049)	- 0.049		- 0.042		- 0.007

a) $Q = -68.6$ MHz b) Ref. [75] c) Deuterium Ref. [25] d) $\alpha_N = \alpha_C + 0.3 \beta$; $\beta_N = \beta_C$

e) 5, 8 vertauschbar

Ein Vergleich mit den ebenfalls in Tabelle 7.1 aufgeführten Spindichten des Anions von Chinoxalin zeigt, daß das für alternierende Kohlenwasserstoffe geltende Pairing-Theorem [86] durch die Heterokerne verletzt wird. Die Berechnung der Spindichten im angeregten Triplettzustand wurde von Vincent und Maki [74] mit einem SCF-Verfahren durchgeführt (Tabelle 7.1). Die Übereinstimmung für die Positionen im azasubstituierten Ring ist schlecht. Eigene Indo-Rechnungen [87] konnten die Übereinstimmung nicht verbessern (Tabelle 7.1). Bereits Indo-Rechnungen am 1,5-Diazanaphthalin [88] sowie Phenazin [89] ergaben wesentlich zu große Spindichten in den Stickstoffpositionen. Es wurde versucht, McLachlan-Rechnungen durchzuführen, um möglicherweise mit Hilfe dieser Methode wenigstens qualitative Schlüsse über mögliche Ursachen der Aufhebung der beobachteten Molekülsymmetrie ziehen zu können.

Das Vorhandensein von Heterokernen kann im McLachlan Verfahren durch Veränderungen des Coulombintegrals α und des Überlappungsintegrals β berücksichtigt werden [90]. Die beste Übereinstimmung für Chinoxalin wurde für $\alpha_N = \alpha_C + 0.3 \beta$ und $\beta_N = \beta_C$ erreicht (Tabelle 7.1). Der Wert für α_N beträgt etwa die Hälfte desjenigen Werts, der notwendig ist, um durch McLachlan Rechnungen die Spindichten des negativen und positiven Ions zu beschreiben [91].

7.3.2 Anisotrope Hyperfeinwechselwirkung

Da Chinoxalin ein (annähernd) planares Molekül ist, liegen die C-H-Protonen in der Ebene des Moleküls. In erster Näherung läßt sich die Hyperfeinwechselwirkung eines Protons durch die Wechselwirkungen in einem isolierten C-H-Fragment beschreiben [64]. Das $1s$ -Orbital des Wasserstoffs bildet eine σ -Bindung mit dem s_{p_2} -Hybrid des benachbarten Kohlenstoffs. Die π - σ -Spinpolarisation ist die Ursache der ungepaarten Spindichte im s -Orbital des Wasserstoffs. Diese führt zur isotropen Hyperfeinwechselwirkung.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen im π_z -Orbital des Kohlenstoffs und dem Kernspin des benachbarten Wasserstoffs bildet den anisotropen Anteil der HFS. Da die Dipol-Dipol-Wechselwirkung von der Verteilung der ungepaarten Elektronen in den Molekülorbitalen abhängt, ist sie indirekt ebenfalls eine Möglichkeit, die Triplett-Orbitalfunktionen zu testen. Ihre Hauptbedeutung beruht jedoch darin, durch die Bestimmung der Orientierung der Hauptachsen der HFS-Tensoren aller Protonen die Symmetrie eines Moleküls zu bestimmen und mit der Orientierung der Hauptachsen des Feinstruktur tensors sowie der theoretisch erwarteten Punktsymmetrie zu vergleichen. Dies gilt besonders für Positionen mit großen Spindichten, da dann eine der HFS-Hauptachsen mit der C-H-Bindungsrichtung in guter Näherung zusammenfällt [64].

Sämtliche winkelabhängigen ODENDOR-Messungen der HFS von Protonen ergaben, daß Chinoxalin auch im Triplettzustand ein planares Molekül ist, denn wurde $H_O \parallel Z$ mit Hilfe der LAC-Linienbreiteneffekte orientiert, so ließ sich innerhalb von 1° die Kollinearität aller out-of-plane Komponenten der HFS-Tensoren nachweisen. Die Auswertung der ODENDOR-Spektren in der X,Z- und der Y, Z-Ebene des Chinoxalin ergab für die Protonen 5 und 8, daß ihre Tensoren sowohl untereinander ($\pm 1^\circ$) als auch mit dem Feinstruktur tensor ($\pm 2^\circ$) kollinear sind.

Die experimentellen Hauptwerte der anisotropen HFS-Tensoren wurden, wie in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, bestimmt und in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

Für ein isoliertes C-H-Fragment berechneten McConell und Strathdee [64] unter der Annahme der Gültigkeit der π - σ Separation die anisotrope HFS. Vorausgesetzt wird, daß

- (1) das π -Orbital des ungepaarten Elektrons durch eine Slater p_z -Funktion beschrieben wird,
- (2) das Kohlenstoffatom die effektive Ladung 3.18 trägt,

(3) die C-H Bindungslänge 1.088 Å ist.

Man erhält dann als Funktion der Spindichte am benachbarten Kohlenstoffatom folgende Hauptwerte des anisotropen HFS-Tensors [64]:

$$\begin{aligned} B_{CH} &= 43.6 \text{ } \rho \text{ MHz} \\ B_{\pi} &= - 4.8 \text{ } \rho \text{ MHz} \\ B_{\perp} &= - 38.7 \text{ } \rho \text{ MHz} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 7.2 eingetragen worden. Für die Positionen 5 und 8, d.h. Positionen mit großen Spindichten, erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Um eine bessere Übereinstimmung auch für die übrigen Positionen zu erzielen, wurde ein erweitertes McConell/Strathdee-Verfahren angewandt [92]. Hierbei werden nicht nur die Spindichten am benachbarten Kohlenstoffatom berücksichtigt, sondern über die Wechselwirkungen eines Kernspins mit sämtlichen π -Elektronenzentren summiert. Die Ergebnisse findet man ebenfalls in Tabelle 7.2. Für die Positionen mit mittleren Spindichten (2,3) ließ sich eine Verbesserung erzielen. Die Komponente $B_{\perp}$ wird durch beide Verfahren gut wiedergegeben.

Die verwendeten Näherungen zur Berechnung der anisotropen HFS setzen voraus, daß die σ -Spindichten gegenüber den π -Spindichten zu vernachlässigen sind. Bereits einige Prozent σ -Spindichte bedeuten jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur anisotropen Protonen HFS [64]. Mit dem McLachlan Verfahren können jedoch nur π -Spindichten berechnet werden. Anzustreben wäre daher eine Berechnung der dipolaren HFS im Rahmen von semi-empirischen all valence (CNDO, INDO) MO-Verfahren. Da jedoch für das stickstoffs substituierte Chinoxalin im Triplettzustand die mit dem INDO-Verfahren berechneten Spindichten eine sehr schlechte Übereinstimmung mit dem Expe-

Tabelle 7.2 Vergleich der gemessenen und berechneten anisotropen HFS der Protonen [MHz]

		2	3	7	6	5	8
B_{CH}	exp.	4.67	4.51	4.19	4.28	10.04	9.87
	a)	3.66	3.61	3.31	3.31	11.57	11.35
	b)	4.73	4.68	5.25	5.34	9.81	9.66
$B_{\perp}$	exp.	- 3.23	- 3.18	- 2.93	- 2.98	- 9.35	- 9.15
	a)	- 3.25	- 3.21	- 2.94	- 2.94	- 10.28	- 10.08
	b)	- 3.08	- 3.06	- 3.08	- 3.05	- 8.03	- 7.88
B_{π}	exp.	- 1.45	- 1.33	- 1.25	- 1.31	- 0.70	- 0.70
	a)	- 0.41	- 0.40	- 0.37	- 0.37	- 1.29	- 1.27
	b)	- 1.65	- 1.65	- 2.16	- 2.12	- 1.78	- 1.76

1
8
8
1

a) CH-Fragment b) Berücksichtigung aller π -Spindichten

riment zeigten (Tabelle 7.1), wurde dieser Weg nicht beschritten.

Die Diagonalisierung des Hyperfeintensors (Tabelle 6.8) ergibt neben den Hauptelementen die Orientierung der Hauptachsen der HFS-Tensoren relativ zum Feinstrukturtensor. Tab. 7.3 zeigt den jeweiligen Winkel, den B_{CH} mit der X-Achse bildet. Die Hauptachse fällt für kleine Spindichten nicht mit der der CH-Bindung zusammen. Dieser Effekt ist auf die Wechselwirkung mit übernächsten Positionen hoher Spindichte zurückzuführen.

Tabelle 7.3 Orientierung der HFS-Tensorhauptachsen

	$\Delta\alpha(B_{CH,X})$	
	<u>exp. a)</u>	<u>theor.</u>
<u>Chinoxalin</u>		
2	27.9	26.0
3	26.7	26.0
6	26.0	23.0
7	25.8	23.0
1,8	90.0	89.0
<u>Naphthalin</u>		
2,3,6,7	25.0 b)	24.0
1,4,5,6	90.0 b)	89.0

a) $\pm 1.5^\circ$

b) Ref. [85]

Das erweiterte McConell-Verfahren liefert auch die Orientierung der HFS-Tensorhauptachsen relativ zu den Molekülachsen. Die Ergebnisse sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Rechnung bestätigt, daß für Positionen mit kleinen Spindichten Abweichungen zwischen den Richtungen der C-H-Bindung und der Komponente B_{CH} des Hyperfeintensors nicht durch Geometrieänderungen des Moleküls erklärt werden dürfen.

Allein die Abweichung von der Planarität ist auch durch Positionen mit kleinen Spindichten nachweisbar, da die Molekülebene eine Spiegelebene ist.

Vergleicht man die isotrope und anisotrope HFS des Chinoxalin mit derjenigen des Naphthalin [85], so ist im wesentlichen nur eine Änderung der Spindichten durch die Azasubstitution festzustellen, eine Änderung der Geometrie des Moleküls ist jedoch nicht nachweisbar.

7.4 Aufhebung der Molekülsymmetrie

Chinoxalin besitzt im Singulett-Grundzustand C_{2v} -Punktsymmetrie. Die ODENDOR-Ergebnisse zeigen eindeutig, daß im Triplettzustand des Chinoxalin in DBB unter Beibehaltung der Planarität des Moleküls diese Symmetrie aufgehoben wird.

Die im Triplettzustand von Naphthalin in Durol bei ENDOR-Messungen auftretenden Linienaufspaltungen wurden durch das Vorhandensein unterschiedlicher sites in Durol erklärt [85]. Auf Grund der in der ESR auftretenden Linienbreiten konnten eventuell auftretende Effekte dieser Größenordnung für Chinoxalin in Durol nicht nachgewiesen werden [75].

Die Aufspaltung der Linien für Chinoxalin in DBB für die Orientierung $H_0 \parallel Z$ kann auf Grund ihrer Größe nicht mit direkter Kern-Kern-Dipol-Wechselwirkung von etwa 30 kHz erklärt werden. Folgende Ursachen können prinzipiell die beobachteten Linienaufspaltungen erklären:

- (1) Das Molekül ist zwar planar, aber in der Ebene insgesamt

geschert.

- (2) Es sind lokale Störungen durch den Wirtskristall vorhanden, die lokal die Geometrie verändern.
- (3) Die Geometrie des Moleküls wird nicht verändert, sondern die Spindichten werden durch den Wirt polarisiert.

Eine Scherung des Moleküls konnte innerhalb der Meßgenauigkeit von 1.5° nicht beobachtet werden, da die HFS-Tensoren der Protonen in den Positionen 5 und 8 innerhalb dieser Genauigkeit kollinear sind.

Die Entscheidung, welcher der beiden Einflüsse (2) und (3) dominiert, ist in Anbetracht der geringen Größe der Effekte und des relativ großen Fehlers der in-plane-Komponenten der HFS schwierig.

Es erscheint jedoch wahrscheinlich, daß die beobachtete Verletzung der Symmetrie durch Störungen verursacht durch Wirtsmoleküle hervorgerufen wird, und nicht eine Eigenschaft des angeregten Triplettzustandes von Chinoxalin ist. Eine eindeutige Klärung kann jedoch nur durch Variation der Wirtskristalle erfolgen.

Polarisationseffekte

Die C-Br Bindung besitzt einige Prozent ionischen Charakter auf Grund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von C und Br [82]. Dadurch wird die Elektronendichte am Br erhöht. Diese negative Ladungsdichte bei einem Abstand des Bromkerns $< 4 \text{ \AA}$ reicht aus, um in der HMO-Näherung zu Änderungen des Resonanzintegrals α von -0.05β zu führen [93]. Abb. 7.1 und Abb. 7.2 zeigen, daß die Positionen 1 und 5 des Chinoxalins die stärksten Störungen durch Bromkerne erfahren. An den Stickstoffpositionen sollte der Polarisationseffekt durch die Bromkerne am ausgeprägtesten sein, da ^{14}N eine höhere Ladungsdichte als ^{12}C und ein lone-pair-Orbital an Stelle ei-

ner - abschirmenden - C-H Bindung besitzt. Nimmt man für die Positionen 1 und 4 um 0.05 β unterschiedliche Resonanzintegrale an, so erhält man auf Grund von McLachlan-Rechnungen Änderungen in den Spindichten, die sich verhalten wie $|\rho(2) - \rho(3)| > |\rho(7) - \rho(6)| > |\rho(5) - \rho(8)|$, wobei $\Delta\rho(2,3) = -0.005$, $\Delta\rho(6,7) = 0.002$ und $\Delta\rho(5,8) = -0.001$ ist.

Auf Grund des relativ großen Fehlers der in-plane Komponenten der HFS-Tensoren erhält man die sicherste Information über die Spindichten durch die out-of-plane Komponente, zumal sie die kleinste anisotrope HFS-Komponente enthält. Die Kopplungsdifferenzen verhalten sich wie $A(3) - A(2) > A(6) - A(7) \geq A(8) - A(5)$ (Tabelle 6.7). Sowohl die absoluten als auch die relativen Störungen der unterschiedlichen HFS-Komponenten stimmen gut mit dem auf Grund von Polarisierungseffekten erwarteten Änderungen überein.

Orientierungsabhängige Effekte

Die nächsten Abstände von Protonen des Chinoxalin und denjenigen des DBB sind kleiner als 2.2 Å. Dies gilt für die Positionen mit kleinen Spindichten (Abb. 7.1).

Die Linienbreiten der Protonen-Linien sind orientierungsabhängig. Die Linienbreiten betragen etwa 50 kHz. Der Beitrag der Kern-Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Linienbreite beträgt bei einem Abstand von 2 Å maximal 44 kHz. Ein weiterer Beitrag zu den Linienbreiten sind Variationen des HFS-Kopplungstensors auf Grund geringfügig fehlorientierter sites mit gleicher oder auch unterschiedlicher Hyperfeinstruktur. Diese letzteren Beiträge sind am größten für die absolut größten Kopplungen sowie außerhalb der HFS Hauptachsen. Bei einem angenommenen Orientierungsunterschied von 0.5° in der y,z-Ebene für eine Orientierung 10° von der HFS-Hauptachse A_π entfernt beträgt der Beitrag zur Linienbreite der Positionen 5, 8 etwa 25 kHz und für die übrigen Positionen etwa 0.3 kHz.

7.5 Hyperfeinstruktur der Matrixprotonen

Die Hyperfeinwechselwirkungstensoren für Protonen der Matrix wurden unter folgenden Annahmen berechnet:

- (1) Es wird nur der dipolare Anteil der HFS berechnet. Die isotrope HFS, hervorgerufen durch Delokalisierung von π -Spindichte in die s-Orbitale der Wirtprotonen, wird als klein und vernachlässigbar angenommen.
- (2) Das bereits für die Protonen des Gastmoleküls verwendete erweiterte McConell/Strathdee-Verfahren wird auch zur Berechnung der anisotropen HFS der Matrixprotonen verwendet.
- (3) Es werden wegen des geringen Abstandes nur die Protonen der translationsäquivalenten Moleküle in der Einheitszelle berücksichtigt (B, C, D in Abb. 7.1).
- (4) Der nicht-substitutionelle Einbau des Chinoxalin in den Kristall wird berücksichtigt.

Die Rechnung ergab, daß die Protonen in der Position 3 der Moleküle A, B, C die stärkste Hyperfeinwechselwirkung aufweisen. Die für diese Positionen bestimmten Tensoren sind in der Tabelle 7.4 enthalten. Die Darstellung erfolgt im Hauptachsensystem des Chinoxalin-Feinstrukturensors. Für die Orientierung $H_0 \parallel Z$ wurden die Resonanzfrequenzen mit dem Programm ESRTI berechnet. Der Vergleich (Tabelle 7.4) mit den Meßergebnissen zeigt, daß die Rechnung die Größenordnung und Anzahl der Kopplungen größer als 40 kHz richtig wiedergibt^{*)}. Eine eindeutige Zuordnung der Linien zu Protonenpositionen der Matrix kann jedoch nur durch winkelabhängige Messungen über große Winkelbereiche erfolgen.

^{*)} Für Orientierungen von H_0 entlang Feinstrukturhauptachsen verschwindet der Erwartungswert des Elektronenspins im Zustand $|0\rangle$, daher besteht die gesamte beobachtete HFS aus Wechselwirkungen mit der Matrix.

Tabelle 7.4 HFS-Tensoren der Matrixprotonen in Pos. 3 [MHz]

A			B			C		
- 0.38	0.05	0.19	0.45	1.06	0.46	-0.61	0.09	-0.71
	-0.45	-0.32		0.21	0.44		-0.93	-0.40
		0.84			-0.65			1.54

$\Delta\nu_{\text{ENDOR}}$ für $\text{H}_2\text{O} \parallel \text{Z}$, theor. (exp.) [MHz]

$m_s = 1$	-0.80 (-0.52)	-0.72 (+0.87)	-1.56 (-1.22)
$m_s = -1$	0.80 (-0.52)	-0.72 (-0.87)	1.56 (1.22)

7.6 Versagen des ENDOR-Nachweises von Stickstoff

Erfolgreiche ENDOR-Messungen von ^{14}N -Übergängen an Molekülen im Triplettzustand sind bisher nur im Nullfeld durch optischen Nachweis durchgeführt worden [8,26-31]. ENDOR-Messungen an Azaaromaten im Hochfeld sind von 2,3-Dichlororchinoxalin durch optischen Nachweis [35] und von Chinoxalin und Chinolin durch Mikrowellennachweis [25] berichtet worden. Auch im Falle des Mikrowellennachweises konnten keine ^{14}N -Übergänge gefunden werden [94], obwohl Deuterium ENDOR nachgewiesen werden konnte. Die Ursache des fehlenden Nachweises von ^{14}N -Resonanz im Hochfeld ist daher vermutlich weder auf die Art der Nachweismethode noch auf Einflüsse der verwendeten Wirtskristalle zurückzuführen. Der theoretisch erwartete ODENDOR-Effekt für ^{14}N ist nur um den Faktor 2 kleiner als derjenige für Protonen (Tab. 6.6). Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß auch für Protonen bisher nicht erklärbare unterschiedliche leistungsabhängige ODENDOR-Effekte beobachtet wurden (Abb. 6.24).

Die Bedingungen der Nachweismöglichkeit von ENDOR-Resonanz-Übergängen werden durch die Linienbreiten und das Sättigungs-

verhalten bestimmt. Diese Randbedingungen sollen daher im Hinblick auf die möglichen Ursachen für fehlende ^{14}N -ENDOR-Experimente im Hochfeld diskutiert werden.

Sättigungsverhalten

Die ENDOR-Bedingung ist nach Hyde [95]

$$(T_{1e} T_{2e})^{-\frac{1}{2}} \leq \gamma_e H_{MW} \approx \gamma_N H_{RF} \quad (7.3)$$

Neben der gleichzeitigen Sättigung von ESR- und ENDOR-Übergängen fordert die Ungleichung, daß die zu einer Hyperfeinkopplung gehörenden ESR-Übergänge getrennt sättigbar sein müssen. Eine Abschätzung, inwieweit ESR-Übergänge getrennt gesättigt werden können, läßt sich aus der Abhängigkeit der Protonen-ENDOR Linienintensität von der MW-Leistung bestimmen (Abb. 6.22). Die Abnahme der Linienintensität bei hohen MW-Leistungen kann - wie bereits erwähnt - durch gleichzeitige Sättigung der beiden beteiligten ESR-Übergänge gedeutet werden. Dies bedeutet bei typischen HFS-Kopplungen von 6 MHz eine Spinpaketbreite in der Größenordnung von 6 MHz.

Zur ENDOR-Sättigung muß die Bedingung für den Sättigungsparameter

$$\sigma = \frac{1}{4} \gamma_N^2 H_1^2 T_1 T_2 \approx 1 \quad (7.4)$$

erfüllt werden.

T_1 wird bei Temperaturen kleiner als 1.5 K durch die Triplettlebensdauer bestimmt und beträgt für Chinoxalin in DBB etwa 50 msec. Mit $T_2 = 5 \mu\text{sec}$ [102] erhält man dann für Protonen ein zur Sättigung notwendiges Feld von $H_1(\text{rot}) = 0.14 \text{ Gauß}$, und für Stickstoff (Deuterium; ^{13}C) von 2.0 (0.6 ; 1.6) Gauß. Der Konversionsfaktor der NMR-Spule beträgt $0.008 \text{ Gauß}^2/\text{Watt}$. $\sigma \approx 1$ wurde für Protonen etwa bei einer NMR-Feld von

1 Gauß erreicht - wobei die Signale bei Leistungen von 1 Watt noch gut detektierbar waren - was gut mit dem berechneten Feld von 0.14 Gauß übereinstimmt. Durch Heliumabdampfraten begrenzte einstrahlbare maximale NMR-Leistungen betrugen 100 Watt. Zur Sättigung der nur durch den Kern-Übergangsoperator induzierten ENDOR-Übergänge sind jedoch etwa 450 Watt erforderlich!

Allerdings ist zu berücksichtigen, daß durch die Hyperfeinwechselwirkung ein RF-Feld-Enhancement sowohl für Protonen als auch für ^{14}N erfolgt [5]. Das relative Feld-Enhancement von $^{14}\text{N} : ^1\text{H}$ beträgt für die maximale ^{14}N Kopplung von $A_{\text{ZZ}} = 28 \text{ MHz}$ etwa 16. Damit beträgt die benötigte NMR-Leistung nur noch 2 Watt!

Linienbreiten

Eine Randbedingung der Nachweisempfindlichkeit ist die Linienbreite [10]. Diese wird in Festkörpern durch das 2. Moment bestimmt [73]. Für Stickstoff in protonierten Molekülen sollten sich die relativen Linienbreiten $\text{LB}(^1\text{H}) : \text{LB}(^{14}\text{N})$ wie $\gamma_{\text{N}} : \gamma_{\text{p}} \approx 14$ verhalten, wenn nur dipolare Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Wird die Linienbreite nur durch das 2. Moment bestimmt, so sollte die Linienbreite von ^{14}N bezogen auf die beobachtete Protonenlinienbreite $\approx 3 \text{ kHz}$ betragen. Die bei den Protonen im Chinoxalin beobachtete Abhängigkeit der Linienbreiten von der Orientierung - vermutlich auf Grund von geringfügigen Fehlorientierungen und Variationen der Kopplungskonstanten (Kap. 7.4) - läßt die Vermutung offen, daß auf Grund der großen Anisotropie der Stickstoff HFS diese Effekte für ^{14}N eine noch größere Rolle spielen und somit zu inhomogenen Verbreiterungen der Linien führen *).

*) Bei ENDOR-Experimenten am angeregten Triplettzustand von Fluoren wurden Linienbreitenunterschiede von 4 für CH- bzw. CH_2 -Protonen beobachtet [96]. Die ENDOR-Linienbreiten für Deuterium im angeregten Triplettzustand des Chinoxalin beträgt $2 < \text{LB}(^2\text{H}) < 10 \text{ kHz}$ [25].

Allerdings sollten im Zustand $m_s = 10$ diese Effekte keine Rolle spielen, da hier der Erwartungswert $\langle S \rangle = 0$ ist und somit Unterschiede in den Hyperfeinwechselwirkungen keinen Beitrag zur Linienbreite leisten können. Für $H_O \parallel Z$ lautet die Matrix des zugehörigen Hamiltonoperators in der Basis der Nullfeldkernspinfunktionen (Gl. 4.19)

$$H = \begin{pmatrix} X & i\omega_N & 0 \\ -i\omega_N & Y & 0 \\ 0 & 0 & Z \end{pmatrix} \quad (7.5)$$

Die Lösung des Eigenwertproblems ergibt, daß die Linien, die zu Kernspinübergängen $\Delta m_I = \pm 1$ gehören, einen Frequenzabstand

$$v_1 - v_2 = 2 \sqrt{\left(\frac{X-Y}{2}\right)^2 + \omega_N^2} \quad (7.6)$$

haben. Der Linienschwerpunkt ist

$$\frac{v_1 + v_2}{2} = \frac{3}{2} Z \quad (7.7)$$

Außerdem tritt eine „verbotene“ $\Delta m_I = \pm 2$ Linie bei

$$v_3 = 2 \sqrt{\left(\frac{X-Y}{2}\right)^2 + \omega_N^2} \quad (7.8)$$

auf.

Geht man von dem Quadrupoltensor für Phenazin aus [8], so sind Quadrupolübergänge im Frequenzbereich 0.3 - 4.0 MHz zu erwarten. Da $\langle S \rangle = 0$ ist, findet auch kein RF-Feldenhancement statt.

In diesem Frequenzbereich konnten ODENDOR-Signale nachgewiesen werden. Auf Grund des ODENDOR Nachweises sowohl auf dem Tieffeld als auch dem Hochfeld ODMR-Übergang konnte eindeutig gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um Protonen-ENDOR

handeln kann. Die beobachteten Signale lassen sich jedoch wegen der geringen Struktur und dem offenbar großen Linienbreiten nicht auswertbaren Resonanzübergängen zuordnen. Es ist zu vermuten, daß in den Zuständen $m_s = | +1 \rangle$ und $m_s = | -1 \rangle$ wegen der zusätzlich zu berücksichtigenden HFS die Strukturlosigkeit der ^{14}N -ENDOR Spektren noch weiter zunimmt und deshalb möglicherweise keine ODENDOR-Übergänge in diesen Zuständen nachgewiesen werden konnten.

Die Diskussion der Kernresonanzübergänge im $m_s = | 0 \rangle$ Zustand zeigt jedoch, daß für Orientierungen von H_2O entlang den Feinstrukturhauptachsen die Hauptwerte des Quadrupoltensors auch ohne Analyse der Hyperfeinstruktur bestimmt werden können, sofern die Hauptachsen des Feinstruktur tensors kollinear mit denjenigen des Quadrupoltensors sind.

7.7 Hyperfeinstruktur im p-DCB

ODMR-Messungen am p-DCB wurden im Nullfeld vor allem von Buckley et al. [4] sowie im Hochfeld von Kothandaraman et al. [16] berichtet.

Messungen der Hyperfeinstruktur der Protonen sind von p-DCB im angeregten Triplettzustand bisher nicht durchgeführt worden.

Das Hauptinteresse am Triplettzustand von p-DCB richtete sich auf die durch die Chlorsubstituierung möglicherweise hervorgerufene Änderung der $^3\text{B}_{1u}$ Orbitalsymmetrie des Benzols im tiefsten angeregten Triplettzustand. Auf Grund von polarisierten Singulett-Triplett Absorptionsspektren war nämlich vermutet worden, daß die Symmetrie $^3\text{B}_{2u}$ ist [51].

Die Hyperfeinstruktur kann zur Bestimmung der Symmetrie herangezogen werden [77]. Gleichzeitig ist die in diesem Zusammenhang wichtige Möglichkeit gegeben, bei bekannten Vorzeichen der Hyperfeinstruktur das Vorzeichen der Feinstruktur zu

bestimmen.

7.7.1 Hyperfeinstruktur und Molekülgeometrie

Auf Grund der postulierten D_{2h} Punktsymmetrie für DCB erwartet man für H_O parallel zu den Molekülhauptachsen eine einzige Protonenlinie, die für andere Orientierungen hingegen in zwei Protonenlinien der jeweils inversionssymmetrischen Protonenpositionen aufspaltet. Das erwartete winkelabhängige Verhalten wurde für die postulierte 2. Linie (Pos. 3,6) unter Zugrundelegung des für die Position (2,5) bestimmten Hyperfeintensors gestrichelt eingezeichnet (Abb. 6.29).

Wie bereits in 6.3.2 beschrieben, spiegeln die Messungen dieses erwartete Verhalten nicht wider, sondern man erhält für $H_O \parallel Z$ zwei Linien. Die in der Intensität schwache Linie besteht aus mindestens 2 Linien (Abb. 6.25). Das winkelabhängige Verhalten des Linienschwerpunktes der i.A. unaufgelösten Linie ließ sich durch keine auch nur halbwegs vernünftigen Annahmen - vor allem nicht in der a' Ebene (X',Y' -Kristallebene) - erklären. Versucht man jedoch, diese Linie durch zwei Linien, die zu gleichen HFS-Hauptwerten aber unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten gehören, zu erklären, so erhält man die zusätzlich eingezeichneten Winkelabhängigkeiten (Abb. 6.29). Die eingezeichneten Winkelabhängigkeiten wurden - was sicherlich eine grobe Vereinfachung ist - den auf Grund der Drehsymmetrie für die Positionen 3,6 erwarteten gestrichelt in Abb. 6.29 eingezeichneten Winkelabhängigkeiten entlehnt. Man erhält nun unter Berücksichtigung des großen Meßfehlers deutbare Ergebnisse.

Die beobachtete Winkelabhängigkeit der intensitätsschwachen Linie läßt sich durch die Annahme zweier Protonenkopplungen mit unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten erklären.

Die Messungen zeigen eindeutig, daß die D_{2h} -Symmetrie des DCB

im angeregten Triplettzustand verloren geht. Nur für ein Paar (2,5) der inversionssymmetrischen Linien existiert eindeutig eine Kollinearität der out-of-plane Achsen der Fein- und Hyperfeinstruktur. Die Ergebnisse für das Protonenpaar (3,6) lassen vermuten, daß DCB im angeregten Triplettzustand nicht mehr planar ist.

Auf Grund der schwachen Intensitäten der Linie (3,6) können keine eindeutigen Schlüsse über die Art der Verformung gezogen werden. Vermutlich gehört eine der dem Protonenpaar (3,6) zugeordneten Linien zu einer anderen Falle, die eine ähnliche HFS-Struktur, aber eine unterschiedliche Orientierung besitzt. Die unsymmetrische Linienform der Linie des Protonenpaares (2,5) ließ sich nämlich durch ODENDOR induzierte ODMR auf die Überlagerung zweier innerhalb der Linienbreite annähernde äquivalenter Kopplungen zurückführen. Das Vorhandensein einer zweiten Einbauposition ist in Abb. 6.11c im ODMR-Spektrum, sowie in der Darstellung der Winkelabhängigkeit der ODMR (Abb. 6.18) nachweisbar.

Die out-of-plane Position der Chloratome wurde von Buckley et al. vermutet, da die Chlorquadrupolkopplungskonstante sich beim Übergang vom Singulett- zum Triplettzustand von $e^2qQ = -69.662$ MHz auf -64.5 MHz verändert [4].

Die Nicht-Planarität von Molekülen im angeregten Triplettzustand wurde bereits für Benzol [3] und p-Benzochinon [26] durch Protonen ENDOR nachgewiesen. Obwohl die Untersuchungen am DCB keine eindeutigen Aussagen über die Art der Verletzung der D_{2h} -Symmetrie zulassen, so zeigen die Ergebnisse doch deutlich, daß ENDOR eine empfindliche Methode ist, um die Geometrie von Molekülen im angeregten Zustand zu untersuchen.

Die isotrope Kopplung der Protonen in den Positionen 2,5 beträgt -4.83 MHz, die Hauptwerte der anisotropen Kopplung betragen $B_{\perp} = -1.9$, $B_{CH} = 3.7$ und $B_{\pi} = -1.8$ MHz. B_{CH} bildet mit der für C_{2h} -Symmetrie erwarteten Richtung der CH-Bindung

einen Winkel von $9 \pm 6^\circ$.

Legt man den für Benzol bestimmten Q-Faktor von -68.8 MHz zugrunde, so erhält man für die Spindichten $\rho(3,6) \approx \rho(2,5) = 0.070$. Die Spindichten in den Positionen 1 und 4 betragen dann $\rho(1,4) \approx 0.36$ *).

Der Hauptwert des HFS-Tensors senkrecht zur Molekülebene wird für annähernd planare aromatische Moleküle im wesentlichen durch die isotrope HFS bestimmt, welche für Spindichten der Größe 0.070 i.A. negativ ist. Daraus folgt für die Feinstrukturparameter - wie bereits für die Auswertung der HFS zugrunde gelegt wurde - daß $D > 0$ und $E < 0$ ist.

7.7.2 Orbitalsymmetrie und Hyperfeinstruktur

Ein Vergleich mit Benzol unter der Annahme, daß die Geometrie des Moleküls nicht erheblich gestört wird, zeigt, daß die Orbitalsymmetrie des tiefsten (π , π^*)-Tripletzzustandes eines beliebig substituierten Benzolabkömmlings mit der Punktsymmetrie D_{2h} entweder ${}^3B_{1u}$ oder aber ${}^3B_{2u}$ ist [16]. Bestimmt man daher die Gesamtsymmetrie, so läßt sich die Orbitalsymmetrie bestimmen [16]. Auf Grund der Nullfeld ODMR vermuteten Buckley et al. [4] eine ${}^3B_{1u}$ -Symmetrie. Ihre Zuordnung beruht auf einem qualitativen Vergleich des für die Symmetrien ${}^3B_{1u}$ und ${}^3B_{2u}$ unterschiedlichen E-Wertes sowie der Polarisierung der O,O-Bande. Mit Hilfe von Hochfeldmessungen konnten Kothandaraman et al. [16] auf Grund von winkelabhängigen Messungen die Zuordnung der Triplettsniveaus zu Molekülachsen sowie deren relative Reihenfolge bestimmen. Da außerdem die Phosphoreszenz der O,O-Bande Y-polarisiert ist, wurde die

*) Für ${}^{35}\text{Cl}$ bzw. ${}^{37}\text{Cl}$ wurde durch Nullfeld ODMR die out-of-plane Komponente A_{ZZ} zu 22 bzw. 18.3 MHz bestimmt [4].

Symmetrie ebenfalls zu ${}^3B_{1u}$ angenommen.

Eine weitere Möglichkeit der Symmetriestimmung in angeregten Triplettzuständen von Benzol-Abkömmlingen ist die Bestimmung der Hyperfeinstruktur. Es kann nämlich gezeigt werden, daß zu den Symmetrien B_{1u} und B_{2u} charakteristische Spindichteverteilungen gehören [77].

Die Entartung der bindenden und anti-bindenden Molekülorbitale des Benzols wird durch die Chlorsubstituierung aufgehoben [77]. Abb. 7.3 zeigt die Molekülorbitale, die sich auf Grund der Störungstheorie in 1. Ordnung bei Berücksichtigung der π -Orbitale des Chlors ergeben. Unsicherheit besteht in der Be-

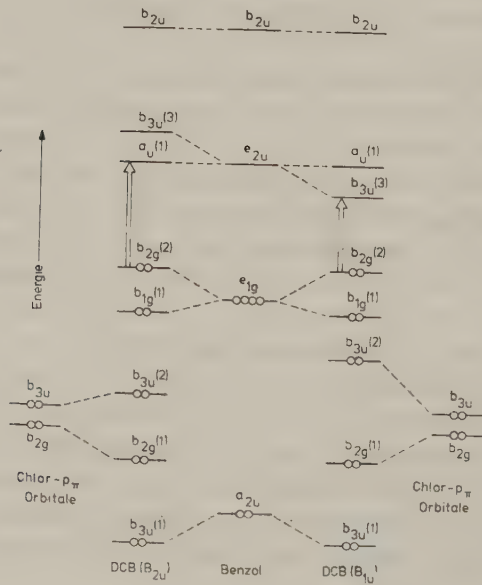


Abb. 7.3 Energiezustände von Benzol und p-DCB für die Orbitalsymmetrien B_{1u} und B_{1u} bzw. B_{2u} .

stimmung des tiefsten anti-bindenden Molekülorbitals [77]. Vorausgesagt werden kann jedoch das höchste bindende Molekülorbital. Die Energieniveaus wurden für die beiden möglichen Orbitalsymmetrien ${}^3B_{2u}$ und ${}^3B_{1u}$ in Abb. 7.3 eingezeichnet.

Die Abb. 7.4 zeigt die auf Grund dieser Überlegungen erwarteten Hückelkoeffizienten bezüglich der beiden möglichen Symmetrien ${}^3B_{2u}$ und ${}^3B_{1u}$. Die daraus resultierenden Spindichten im Triplettzustand des p-DCB betragen an durch Protonen markierten Positionen 0.083 (${}^3B_{1u}$) bzw. 0.165 (${}^3B_{2u}$).

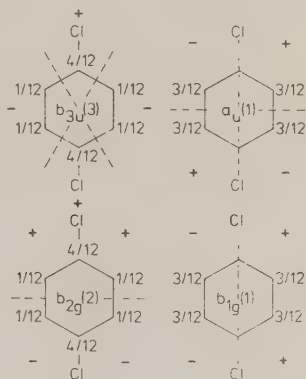


Abb. 7.4 Hückelkoeffizienten für die Symmetrien ${}^3B_{1u}$ und ${}^3B_{2u}$. (Bezeichnung der Orbitale siehe Abb. 7.3)

Die für DCB bestimmten Spindichten sind ≤ 0.070 . Somit ist die auf Grund der Spindichten bestimmte Orbitalsymmetrie in Übereinstimmung mit bisherigen Vorhersagen [4,16,77] ${}^3B_{1u}$.

8. LEVELANTICROSSING UND CROSS-RELAXATION IM TRIPLETTZUSTAND

Die bisherige Diskussion war geführt worden unter dem Aspekt der Bestimmung der Fein- und Hyperfeinstruktur im angeregten Triplettzustand. Diese Wechselwirkungen wurden bestimmt aus der Analyse der $\Delta m_S = \pm 1$ Übergänge (ODMR) und der $\Delta m_I = \pm 1$ Übergänge (ODENDOR).

Neben diesen „erwarteten“ Übergängen treten eine Reihe weiterer resonanzartiger Linien auf, deren Ursachen bereits in Kapitel 6.1.2 klassifiziert wurden als Levelanticrossing (LAC), Cross-Relaxation (CR) und „verbotene“ Kernspinübergänge ($\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = 1$). Auch wenn in dieser Arbeit das Hauptinteresse am angeregten Triplettzustand die Bestimmung der Fein- und Hyperfeinstruktur war, ist die Diskussion dieser „zusätzlichen“ Effekte mindestens unter drei Aspekten von Interesse:

- (1) Klassifizierung aller Resonanz-Effekte und eine darauf eventuell folgende - dem Untersuchungsziel entsprechenden - Einschränkung auf eine „Klasse“ von Effekten.
 - (2) Ausnutzung dieser Effekte, um zusätzliche oder ergänzende Informationen im Rahmen des gesetzten Untersuchungszieles zu erhalten.
 - (3) Soweit es sich um Gast-Wirt-Effekte handelt, erhält man Aufschlüsse darüber, inwieweit die bestimmten Molekülparameter diejenigen des „freien“ Moleküls sind.
- zu (1) Bereits in Kapitel 6.1.2 waren einige Methoden angewandt worden, die es ermöglichen, Resonanzeffekte unterschiedlicher Ursache gegeneinander abzugrenzen. Im weiteren Verlauf soll daher eine - weitgehend phänomenologische - Charakterisierung der LAC-, CR- und $\Delta m_S = 1$, $\Delta m_I = 1$ Übergänge erfolgen.
- zu (2) Die die Bestimmung der Fein- und Hyperfeinstruktur ergänzenden „Nutzeffekte“ sind unterschiedlicher Art.

Wie noch begründet wird, hängt die Linienbreite der LAC-Linien extrem empfindlich von der exakten Orientierung von H_0 parallel zu einer der Feinstrukturhauptachsen ab. Dies bedeutet eine Erhöhung der Orientierungsgenauigkeit und erlaubt, auch geringfügige Einflüsse auf die Fein- und Hyperfeinstruktur zu interpretieren.

Es wurde gezeigt [97], daß durch LAC-Effekte optische Kernspinpolarisation (ONP) erzielt werden kann. Durch den Nachweis der ONP ist es möglich, auf indirekte Weise Informationen über die Fein- und Hyperfeinstruktur zu erhalten [97].

Durch Bestimmung der beiden in einem Molekül im Tripletzustand möglichen LAC-Linien können ohne MW-Einstrahlung die Nullfeldparameter D und E gemessen werden. Dadurch können die aus winkelabhängigen Messungen bestimmten Feinstrukturhauptwerte überprüft werden.

Mit Hilfe von CR-Effekten - in diesem Fall zwischen einem angeregten Tripletzustand und einem unbekannten Dublettzustand - gelang es, für p-Benzochinon auf Grund der unter bestimmten kinetischen Bedingungen erzielbaren optischen Kernspinpolarisation ENDOR ohne MW-Einstrahlung durchzuführen [36]. Dadurch konnten auch in Ebenen, in denen auf Grund geringer ODENDOR-Effekte keine Hyperfeinstruktur bestimmt werden konnte,

ENDOR-Übergänge nachgewiesen werden. Durch CR-Effekte ist es weiterhin möglich, an Zuständen, die wegen ihrer geringen Lebensdauer, sowie dem Fehlen optischer Übergänge weder der ESR- noch dem ODMR-Nachweis zugänglich sind, zu spektroskopieren. Für Chinoxalin in DBB konnten jedoch keine ENDOR-Übergänge auf CR- oder LAC-Übergängen nachgewiesen werden.

In der ESR (ODMR) in 1. Ordnung verbotene $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = \pm 1$ Übergänge wurden benutzt, um in 1-Bromnaphthalin [18] und 1-Jodnaphthalin [19] die absoluten Vorzeichen der Feinstruktur zu bestimmen. Wie noch gezeigt werden wird, gibt der Grad der Erlaubtheit dieser $\Delta m_I = \pm 1$ Übergänge Aufschluß über die Größenordnung der Hyperfeinwechselwirkungen. Handelt es sich bei diesen verbotenen Übergängen um Kernspinübergänge von Kernen mit $I \geq 1$, so ist es möglich, die Quadrupolkopplung durch ODMR zu bestimmen. In bestimmten Fällen kann die Einstrahlung dieser verbotenen Übergänge zu Kernspinpolarisationen führen [98] (siehe auch Kapitel 8.4.3).

8.1 Levelanticrossing

Wenn in einem atomaren oder molekularen System mindestens zwei angeregte Zustände ϕ_a und ϕ_b mit den Zerfallsraten k_a und k_b einen Energieabstand $|E_a - E_b| \leq 1/2 \hbar (k_a + k_b)$ besitzen, so zerfallen diese Zustände nicht mehr inkohärent, sondern es findet eine kohärente Kopplung dieser Zustände statt [99]. Die Folge davon ist eine Änderung der Intensität und Polarisation der emittierten Strahlung [100,101].

Auch in den Molekülen Chinoxalin und DCB erwartet man Levelcrossing, wenn H_0 parallel den Feinstrukturachsen Z und X für Chinoxalin bzw. Z und Y für DCB orientiert ist, da durch Variation des äußeren Feldes die Niveaus Z,Y und X,Y kreuzen können (siehe z.B. Abb. 2.1).

Wie bereits erwähnt, ist ein LC nur dann zu erwarten, wenn die Energiedifferenz der kreuzenden Zustände geringer als ihre mittlere durch die Lebensdauer bestimmte Zustandsbreite ist. Besteht jedoch eine statische Wechselwirkung $\mathcal{H}_{ab}$ zwischen diesen Zuständen, so findet - wie sich durch

Anwendung der Störungstheorie zeigen läßt - eine Mischung der Zustände ϕ_a, ϕ_b statt. Das Matricelement [9]

$$V = \langle \phi_a | \mathcal{H}_{ab} | \phi_b \rangle \quad (8.1)$$

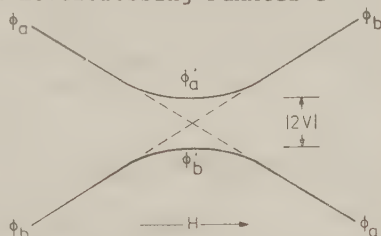
bestimmt die neuen Eigenwerte zu

$$E_a', E_b' = 1/2 (E_a + E_b) \pm (1/2 |2V|^2 + \delta^2)^{1/2} \quad (8.2)$$

Dabei ist $\delta = E_a - E_b$.

Die Abbildung 8.1 zeigt, daß nun die Levelcrossing Situation in eine Levelanticrossing Situation übergeht. Der minimale Abstand der Zustände ϕ_a , und ϕ_b , beträgt $|2V|$ an der Stelle des erwarteten Levelcrossing Punktes $\delta = E_a - E_b = 0$.

Abb. 8.1 Energieniveaus der Zustände ϕ_a und ϕ_b im Levelcrossingbereich



Ist das äußere Feld H_0 um ΔH nicht parallel zu einer der Feinstrukturachsen, so erhält man Störungen der Energiezustände durch $g \beta H S$, die zu

$$V \sim \langle \phi_a | g \beta \Delta H S | \phi_b \rangle \quad (8.3)$$

führen. Für einen Triplettzustand mit 1 msec Lebensdauer führt das zu einer erforderlichen Orientierungsgenauigkeit von $\approx 10^{-5}$ Grad, um LC zu erhalten [9].

Auf Grund der Nebendiagonalelemente der Hyperfeinwechselwirkung erhält man Störungen der Tripletteigenzustände in der Größenordnung von MHz. Triplettzustände in Molekulkristallen können daher stets nur LAC-Effekte zeigen.

Da LAC bedeutet, daß eine Mischung der Triplettfunktionen

der beteiligten Subniveaus stattfindet, kann diese Mischung, wie in Kapitel 2.3 ausgeführt, eine Änderung der Phosphoreszenz zur Folge haben. Ist die Störung $|2V|$ klein, so erhält man resonanzartige Phosphoreszenzänderungen in der Nähe des erwarteten Levelcrossing-Punktes. Die Magnetfelder, bei denen LAC-„Übergänge“ auftreten, sind durch die Feinstruktur und den g-Tensor bestimmt. Man erhält für $H_0 \parallel Z$ bzw. $H_0 \parallel X$ [9]

$$H_L^Z = \frac{h \cdot c}{g_{ZZ} \beta} [(Z-X)(Z-Y)]^{1/2} \quad (8.4)$$

und

$$H_L^X = \frac{h \cdot c}{g_{XX} \beta} [(X-Y)(X-Z)]^{1/2} \quad (8.5)$$

(H in Gauss; X, Y, Z in cm^{-1})

8.2 Crossrelaxation

LAC und L-Crossing sind Eigenschaften der Spinzustände in isolierten Molekülen. In realen Systemen müssen jedoch zusätzlich die Wechselwirkungen aller Spinsysteme untereinander berücksichtigt werden.

Ein System schwach wechselwirkender identischer Spins läßt sich in einfacher Weise thermodynamisch beschreiben [73]. Flip-flop Prozesse bringen ein Spinsystem in der Zeit T_2 in ein internes Gleichgewicht, wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1 \gg T_2$ ist.

Befindet sich das Spinsystem in einem internen Gleichgewicht, so läßt sich eine Spintemperatur T_s definieren durch [73]

$$T_s = \frac{N_a}{N_b} = \exp \frac{E_b - E_a}{k T_s} \quad (8.6)$$

Dabei sind N_a und N_b die Populationen, und E_a und E_b die Energieniveaus der Spinzustände ϕ_a und ϕ_b .

Flip-flop-Übergänge können unter Energieerhaltung nur dann zwischen zwei unterschiedlichen Spinsystemen stattfinden, wenn die jeweiligen Übergangsfrequenzen innerhalb der Zustandsbreite identisch sind. Andernfalls läßt sich für jedes Spinsystem eine unterschiedliche Spintemperatur definieren.

Werden - bedingt durch Variation des äußeren Feldes H_0 - die Übergangsfrequenzen zweier Spinsysteme angeglichen, so kann bei geeigneter Wechselwirkung ein Temperatureausgleich durch eine sogenannte Crossrelaxation zwischen den beteiligten Spinsystemen stattfinden [103]. Cross-Relaxation mit einer Rate k_{CR} kann nur nachgewiesen werden [103], wenn für die Systeme 1 und 2

$$T_1^{-1}(1), T_1^{-1}(2) \ll k_{CR}(1,2) < T_2^{-1}(1), T_2^{-1}(2) \quad (8.7)$$

8.3 Verbotene Kernspinübergänge

In der ESR sind in 1. Ordnung Kernspinübergänge $\Delta m_I = \pm 1$ verboten, da Matrixelemente der Art

$$\langle \alpha_S \alpha_I | S_x | \beta_S \beta_I \rangle = 0 \quad (8.8)$$

sind. Für die Moleküle Chinoxalin und DCB ist die Hyperfeinwechselwirkung mit den Bromkernen der Wirtsmoleküle vermutlich gering. Auf Grund der großen Quadrupolkopplung $e^2 q Q$ von 454 MHz (^{79}Br) bzw. 543 MHz (^{81}Br) [70], sowie der Kern-Zeeman-Wechselwirkung von etwa 3 MHz sind die Kernspinfunktionen in 1. Näherung Nullfeldfunktionen. Sie lassen sich nach $m_I = \pm 3/2$ bzw. $m_I = \pm 1/2$ klasifizieren. Diese Nullfeld-Kernspinfunktionen können gemischt werden durch die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die dipolare Hyperfeinwechselwirkung. Der die Mischung bewirkende dominierende Anteil der HFS ist der nichtsäkulare Term

$$\mathcal{H}_{SI} = a_1 \vec{S}_Z \vec{I}_+ + a_1^* \vec{S}_Z \vec{I}_- \quad (8.9)$$

Sein Mischungsbeitrag liegt in der Größenordnung von $\lambda = |2a_1/e^2 q Q|$. Durch die beschriebenen Mischungen der Kernspin-Funktionen erhält man Spinfunktionen der Art

$$|\alpha_S \beta_I + \lambda \alpha_S \alpha_I\rangle \quad (8.10)$$

und damit nicht verschwindende Matrixelemente

$$\langle \alpha_S \alpha_I | S_X | \beta_S \beta_I \rangle = 1/2 \lambda \quad (8.11)$$

Bei genügend starker Mikrowellenleistung können auch diese verbotenen Übergänge gesättigt werden, und man erhält im Falle der Wechselwirkung mit genau einem Kernspin $I = 3/2$ für jeden der „verbotenen“ Δm_I Übergänge maximal die halbe Intensität der erlaubten $\Delta m_S = \pm 1$ Übergänge.

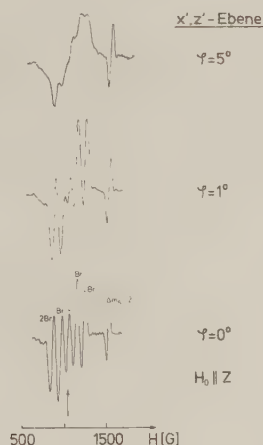
8.4 Experimentelle Ergebnisse

8.4.1 Levelanticrossing

Auf Grund der Feinstruktur und des g-Tensors erwartet man für Chinoxalin für $H_0 || Z$ eine LAC-Linie bei 1025 Gauss, sowie für $H_0 || X$ eine Linie bei 494 Gauss. Tatsächlich beobachtet man im Experiment für $H_0 || Z$ eine Linie bei 1028 Gauss, die allerdings weitere Linien jeweils im Abstand von 250 bzw. 498 MHz besitzt (Abb. 8.2). Da der mittlere Quadrupolübergang von ^{78}Br und ^{81}Br im Singulettzustand von $\text{DBB} \approx 250 \text{ MHz}$ beträgt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um durch die Quadrupolwechselwirkung des Broms verursachte Aufspaltungen handelt.

Die mit L in Abb. 8.2 gekennzeichnete Linie zeigt eine starke Abhängigkeit der Linienbreite von der Kristallorientierung.

Abb. 8.2 Winkelabhängigkeit der Linienbreiten der ODMR-Linien von Chinoxalin in DBB im LAC-Bereich



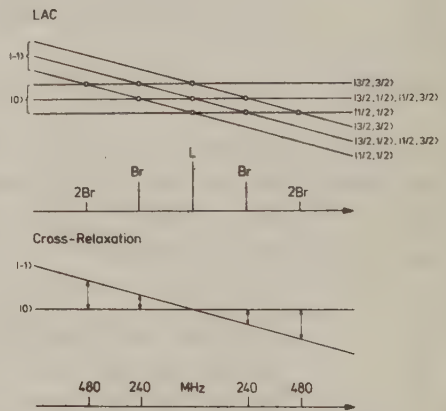
Dies ist verständlich, da im Bereich des LAC die Mischung der Wellenfunktionen umso stärker ist, je größer die bei Fehlorientierung hervorgerufene Störung $|2V|$ durch die Zeeman-Wechselwirkung ist. Wie bereits mehrfach erwähnt, kann dieser Effekt zur exakten Orientierung entlang einer Feinstrukturhauptachse ausgenutzt werden. Die mit Br und 2-Br gekennzeichneten Linien zeigen hingegen eine geringere Variation der Linienbreiten bei Rotationen des Kristalls (Abb. 8.2).

Für $H_0 || X$ ist das LAC-Verhalten weniger ausgeprägt. Orientiert man an Hand der stationären $\Delta m_g = \pm 1$ Übergänge $H_0 || X$, so ist nur eine 100 Gauss breite Linie bei einer Feldstärke von 500 Gauss zu beobachten. Bei Rotation um einige Grad treten maximal 4 zusätzliche Linien wieder im Abstand der Bromquadrupolfrequenz auf.

Für DCB in DBB konnten ebenfalls LAC-Linien entsprechend denjenigen in Chinoxalin nachgewiesen werden (Abb. 6.11d).

Sowohl das Verhalten für $H_O || Z$ als auch für $H_O || X$ entspricht völlig dem von Veeman [9] und Mucha [15] beobachteten LAC-Verhalten für p-Dibrombenzophenon. Beide Autoren diskutieren die Möglichkeit der Beschreibung der beobachteten Effekte als LAC-Effekte oder als Cross-relaxationseffekte. Daß eine Beschreibung des Auftretens der Br und 2Br-Linien bei bestimmten äußeren Feldern H_O in beiden Bildern möglich ist, zeigt Abb. 8.3.

Abb. 8.3 LAC- und Cross-Relaxations-schema zur Erklärung der Br und 2Br-Linien



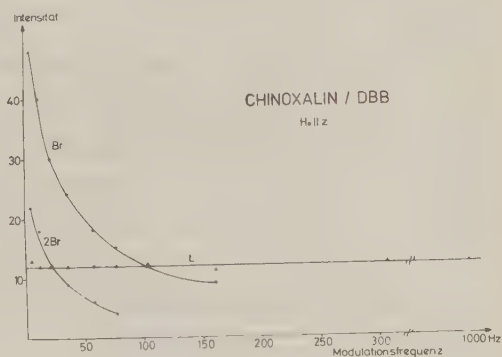
Eine Klärung, welches der beiden Bilder das zutreffende ist, kann daher nur durch die Untersuchung der dynamischen Eigenschaften geschehen [9].

Im Falle des Chinoxalins und des DCB gelang es, die beiden Wechselwirkungsbilder zu unterscheiden. Dies ist von besonderem Interesse, da das LAC-Bild die Wechselwirkung genau zweier Bromkerne des Wirts mit dem Gast-Molekül erfordern würde. Variiert man die Feldmodulationsfrequenz, so erwartet man für LAC-Linien keine Änderung der Intensität bis zu dem Punkt, wo die Modulationsfrequenz vergleichbar wird mit der den LAC-Effekt charakterisierenden Störung V_{ij} (in Hz). Dabei ist $2|V_{ij}|$ größer als die homogene Verbreiterung der betei-

ligten Zustände (siehe 8.3). Eine Abschätzung dieser Störung erhält man durch die mit L gekennzeichnete Linie, da diese nämlich nur durch LAC zu erklären ist (Abb. 8.3).

Abb. 8.4 zeigt eindeutig, daß die Intensität der LAC-Linie^{*)} bis zu Modulationsfrequenzen von 1 kHz konstant ist, während die Linien Br und 2Br eine ähnliche Variation der Intensitäten zeigen wie die $\Delta m_S = \pm 1$ Übergänge in Abb. 6.10.

Abb. 8.4 Linienintensität der Linien im LAC-Bereich als Funktion der Modulationsfrequenz



Das bedeutet, daß für die LAC-Linie $2|V_{ij}|$ viel größer als 1 kHz ist. Das Frequenzverhalten der Linien Br und 2Br bedeutet jedoch, daß im LAC-Bild $V_{ij} \approx 20$ Hz und damit kleiner als die Zustandsbreite allein auf Grund der Triplettelebensdauer sein müßte. Die korrekte Beschreibung dieser Linien muß daher im CR-Bild erfolgen [9]. Die Annahme genau zweier mit dem Gastmolekül wechselwirkender Bromkerne ist somit nicht zwingend, sondern

^{*)} In der dargestellten Messung war $H_0 || Z$ nicht optimal ($\Delta\varphi \approx 0.5^\circ$) erfüllt worden, so daß die Amplitude der LAC-Linie geringer als diejenige der Br und 2Br Linien ist.

die Br- bzw. 2Br-Linien sind durch simultane 2-Spin bzw. 3-Spin flip-flop Prozesse erklärbar.

8.4.2 Crossrelaxation

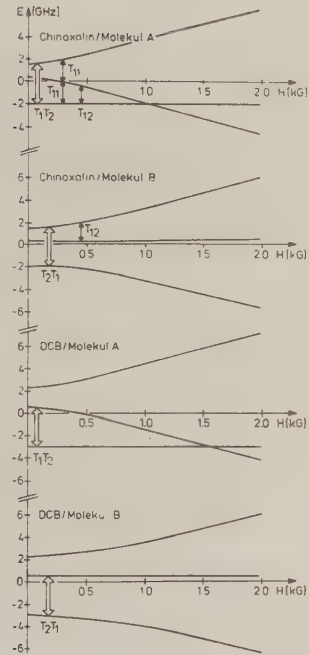
Wie bereits in Kapitel 6.1.2 erwähnt wurde, ist ein Teil der MW-unabhängigen ODMR-Signale der Crossrelaxation zwischen den Triplettzuständen gleicher oder unterschiedlicher Gäste zuzuschreiben. Folgende CR sind denkbar:

- (1) CR zwischen den Subniveaus eines Gastmoleküls in der Einheitszelle (T_{11} ; Abb. 8.5),
- (2) CR zwischen den Subniveaus unterschiedlich orientierter Gastmoleküle (T_{12} ; Abb. 8.5),
- (3) CR zwischen den Subniveaus unterschiedlicher Gastmoleküle (T_1T_2 und T_2T_1 ; Abb. 8.5),
- (4) CR zwischen Triplettzuständen und Dublettzuständen [9,36].

Die CR-Signale wurden in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht und die in Abb. 8.5 vorgenommene Zuordnung von T_{11} und T_{12} beruht auf dem Auftreten beobachteter Linien bei berechneten CR-Feldern H_{CR} für eine einzige Orientierung.

Die Identifizierung der CR T_1T_2 und T_2T_1 zwischen DCB und Chinoxalin wurde mit Hilfe der ODMR-induzierten Phosphoreszenz vorgenommen (Abb. 6.12).

Abb. 8.5 Energieniveaus der translationsinäquivalenten Moleküle als Funktion des äußeren Feldes für die Orientierung $H_0 \parallel Z$ des Moleküls Chinoxalin



8.4.3 Kernspinpolarisation durch verbotene Übergänge

Die in allen Spektren bei hohen MW-Leistungen auftretenden Satellitenlinien zu den $\Delta m_S = \pm 1$ Übergängen können auf Grund ihres Leistungsverhaltens und dem der Quadrupolübergangsfrequenz von 250 MHz entsprechenden Abstand von der erlaubten Linie als „verbotene“ $\Delta m_S = \pm 1$; $\Delta m_I = \pm 1$ Übergänge identifiziert werden. Aus dem Intensitätsverhältnis der ungesättigten $\Delta m_S = 1$ und $\Delta m_I = 1$ Übergänge (Abb. 6.9) läßt sich ein Mischungskoeffizient $\lambda \approx 0.02$ bestimmen. Auf Grund der Überlegungen in 8.3 entspricht dieser Wert einer Störung von ≈ 5 MHz. Mit Hilfe des McConell/Strathdee-Verfahrens

[64] wurden die größten Elemente der Hyperfeinwechselwirkung mit den nächsten Bromkernen zu ≈ 0.5 MHz bestimmt.

Die nächsten benachbarten Bromkerne befinden sich in translationsäquivalenten Molekülen. Eine Orientierung von H_0 parallel der Z-Achse des Moleküls bedeutet annähernd eine Orientierung entlang einer der Hauptachsen des Br-Quadrupoltensors. Dadurch ist der Beitrag der Mischung der $|\pm 3/2\rangle$ und $|\pm 1/2\rangle$ Kernspinzustände durch die Kernzeeman-Wechselwirkung gering. Andererseits ist auch die berechnete Hyperfeinwechselwirkung zu gering, um das beobachtete λ zu erklären.

Die Abschätzung von λ wurde unter der Annahme gemacht, daß nur ein Bromkern eine nicht zu vernachlässigende Hyperfeinwechselwirkung besitzt. Die Kristallstruktur (Abb. 7.1 und 7.2) sowie HFS-Rechnungen deuten jedoch darauf hin, daß mindestens 4 Bromkerne eine annähernd gleich große HFS aufweisen. Auskunft über die Anzahl der beteiligten Bromkerne erhält man aus dem Intensitätsverhältnis der jeweils gesättigten erlaubten und verbotenen Übergänge. Bei genau einem Bromkern würde man ein Intensitätsverhältnis von 2:1 erwarten, was auch annähernd erfüllt zu sein scheint (Abb. 6.9').

Wandelt man das Experiment jedoch ab, indem man bei abgeschalteter MW mit H_0 die Resonanzbedingung für einen verbotenen Übergang erfüllt, und schaltet dann schnell eine sättigende MW ein, so erhält man ein völlig anderes Verhalten als bei kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung (Abb. 8.6). Beim Einschalten der MW erhält man einen schnellen Anstieg des ODMR-Signals, das unter fortdauernder Einstrahlung von sättigender MW-Leistung innerhalb einer charakteristischen Zeit $\tau \approx 10$ sec zerfällt. Ein erlaubter MW-Übergang hingegen folgt dem

Schalten der MW innerhalb der Auflösung des Spektrometers von 400 msec (Abb. 8.6).

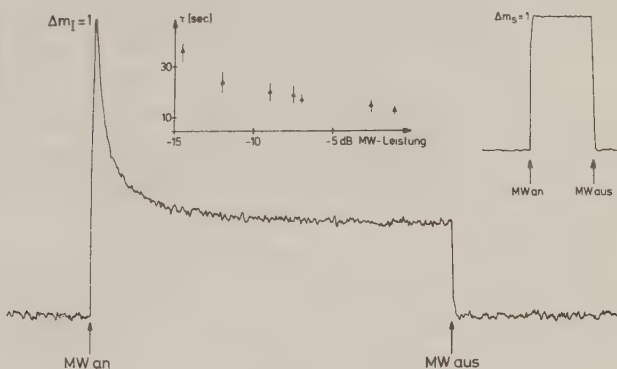


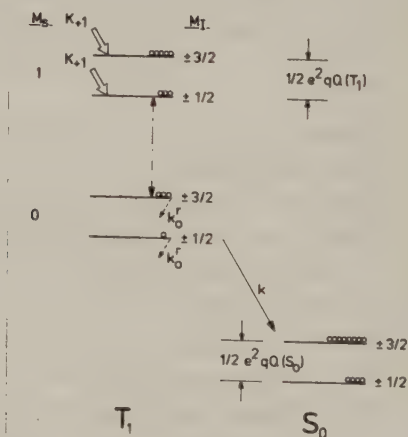
Abb. 8.6 Zeitabhängigkeit der verbotenen Br-Satelliten und der erlaubten ODMR-Übergänge

Schaltet man die Mikrowelle aus, so ist die maximale Anfangsintensität nach erneutem Einschalten der MW nur dann zu erreichen, wenn die Wartezeit in der Größenordnung von 40 sec liegt.

In Abb. 6.9 ist das Verhältnis der Anfangsintensität ($I_{\max}$) zur stationären Intensität ($I_{\min}$) als Funktion der MW-Leistung aufgetragen worden. Man erkennt, daß zusätzlich ODMR-Intensität erst erzielt wird, wenn die verbotenen Übergänge anfangen, gesättigt zu werden. Durch diesen Intensitätsgewinn wird die Intensität des erlaubten Übergangs annähernd erreicht. Diese hohe Anfangsintensität des verbotenen Übergangs bedeutet, daß wesentlich mehr als ein Bromkern mit dem Molekül im Triplettzustand wechselwirkt [74].

Zur Erklärung des beobachteten Verhaltens wird das folgende Modell vorgeschlagen: Das Triplett-Spinsystem wird durch den optischen Pumpzyklus auf die Temperatur T_K abgekühlt. Ohne Einstrahlung von MW befindet sich das Kernspinsystem im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter, da die Triplettbevölkerung nicht kernspinselektiv erfolgt. Durch die Einstrahlung von verbotenen Kernspinübergängen wird das Kernspinsystem polarisiert, wie in einem Beispiel in Abb. 8.7 gezeigt wird.

Abb. 8.7 Schema zur Deutung der Kernspinpolarisation unter Berücksichtigung eines einzigen mit dem Molekül Chinoxalin wechselwirkenden Bromkerns



Ist die Spin-Gitter-Relaxation T_{1Br}^* größer als die den Pumpzyklus charakterisierenden Zeit, so stellt sich im Kernspinsystem eine Gleichgewichtspolarisation ein.

*) Für undotierte p-DBB Kristalle wurde bei 4.2° K je nach Kristall T_{1Br} zu 20-80 sec bestimmt [104], was der gemessenen „Depolarisationszeit“ von $\approx 40 \text{ sec}$ entspricht.

Das Abklingen der Intensität des verbotenen Übergangs bedeutet also, daß nach einer gewissen Zeit eine Kernspinpolarisation erreicht worden ist. Die Zeit τ , in der diese Polarisation erreicht wird, ist abhängig von der eingestrahlten MW-Leistung (Abb. 8.6), sowie der Pumprate P_T .

Nur ein Bruchteil der dotierten Moleküle befindet sich im angeregten Triplettzustand ($\approx 10^{15}/\text{sec}$). Nach einer Zeit P_T^{-1} *) ist jedes Molekül im Mittel einmal angeregt worden. Trifft es nach einem (oder auch mehreren) Pumpzyklen ein noch polarisiertes Kernspinsystem an, so wird eine geringere Intensität des verbotenen Übergangs beobachtet werden. Die Bedingung an die Spin-Gitter-Relaxation zur Erreichung von Kernspinpolarisation ist daher $T_{1Br}^{-1} \leq P_T$. Auf Grund dieses Sachverhaltens ist auch eine Abhängigkeit der Zeit τ von der eingestrahlten Lichtleistung zu erwarten.

Schwierigkeiten bereitet die Definition der Größe des Kernspinsystems.

Bei einer Triplettlebensdauer von 50 msec werden etwa 10^{14} bis 10^{15} Moleküle pro sec angeregt. Die Anzahl der Gastmoleküle beträgt etwa 10^{16} gegenüber 10^{19} Wirtsmolekülen für typische Kristallgrößen. Das bedeutet, daß nach 10 bis 100 sec etwa jedes Gastmolekül im Mittel einmal angeregt wird. Die Anzahl der polarisierten Kernspins pro angeregten Triplettzustand kann maximal eins betragen, so daß die in den beobachteten Zeiten erfolg-

*) P_T^{-1} hängt von der Lichtintensität ab. Lichtintensitätsmessungen wurden in den beschriebenen Experimenten nicht durchgeführt. Für Phenazin wurde jedoch P_T^{-1} zu etwa 10^{-2} sec^{-1} bestimmt [97].

te Kernspinpolarisation sich nur auf ein Kernspinsystem mit etwa 10^{16} Kernspins beziehen kann. Selbst unter Beachtung der großen Abschätzungen kann daher nicht eine Polarisation des gesamten Systems von $\approx 10^{19}$ Bromkernspins erfolgt sein. Es ist daher notwendig, ein begrenztes Kernspinsystem auch im Singulett-Zustand zu definieren, das aus den dem Gastmolekül benachbarten Kernspins besteht. Diese können mit der Gesamtheit der Kerne nur schwach wechselwirken, wenn die Quadrupolkopplungen sich außerhalb der Linienbreiten unterscheiden. Für p-DBB-Kristalle wurde eine Linienbreite der NQR-Übergänge von nur 8 kHz bestimmt [104]. Bei einem e^2qQ Wert von 500 MHz sind daher nur geringe relative Änderungen der Quadrupolkopplungen hervorgerufen durch lokale Störungen auf Grund der eingebauten Gastmoleküle notwendig, um die CR zwischen „lokalem“ und dem gesamten Bromkernspinsystem zu unterbinden.

Auf Grund der erreichten Kernspinpolarisation sollte es möglich sein, an diesem begrenzten Quadrupolkernspinsystem sowohl im Triplett- als auch im Singulett-System NMR-Übergänge zu induzieren und diese optisch nachzuweisen. Die postulierten Unterschiede der Quadrupolkopplungen sollten dann der Messung auch bei geringer Konzentration zugänglich sein.

Abschließend sei erwähnt, daß die berichteten Kernspinpolarisationen in Analogie zum optischen Pumpen an F-Zentren in Festkörpern [105], sowie der erzielten Kernspinpolarisation von Chlorkernen in TCB [98] zu sehen sind.

9. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden erstmalig am angeregten Triplettzustand des Chinoxalin und p-Dichlorbenzol optisch nachgewiesene ENDOR-Untersuchungen im Hochfeld durchgeführt. Zur Durchführung dieser Messungen wurde ein Spektrometer zum optischen Nachweis von ESR und ENDOR bei Heliumtemperaturen aufgebaut.

Die Analyse der ODMR- und ODENDOR-Meßdaten erfolgte unter Zugrundelegung der Störungstheorie in 1. Ordnung.

Durch winkelabhängige ODMR-Messungen am Chinoxalin konnte der nicht-substitutionelle Einbau des Moleküls in den Wirtskristall p-Dibrombenzol nachgewiesen werden. Ein intermolekularer Schweratomeffekt auf die Feinstruktur und den g-Tensor wurde beobachtet, die Hauptachsen der Tensoren sind aber weiterhin kollinear.

Für den optischen Nachweis insbesondere von ENDOR erweist es sich wegen der starken Anisotropie der ODMR- und ODENDOR-Effekte als notwendig und auch als möglich, die zu erwartenden Effekte vorherzubestimmen. Durch Auswahl geeigneter Wirtskristalle können die Bedingungen für den optischen Nachweis optimiert werden.

Die Hyperfeinstruktur der Protonen im Chinoxalin konnte vollständig bestimmt werden. Die Spindichten stimmten mit den aus ESR-Messungen in einer Durolmatrix bekannten Spindichten überein. Durch die Bestimmung der HFS nachweisbare geringfügige Abweichungen von der $^3B_{1u}$ -Symmetrie ließen sich jedoch nicht auf eine Verletzung der Planarität des Moleküls zurückführen. Die anisotrope HFS kann in guter Näherung mit erweiterten McConell/Strathdee-Verfahren berechnet werden. Wie erwartet, stimmt die Orientierung der Hauptachsen der HFS-Tensoren für Positionen mit kleinen Spindich-

ten nicht mit der Orientierung der CH-Fragmente überein.

Durch die erstmalige Bestimmung der Hyperfeinstruktur der Protonen des p-Dichlorbenzols läßt sich die Verletzung der Planarität des Moleküls im angeregten Triplettzustand nachweisen. Auf Grund der Spindichteverteilung konnte die Orbitalsymmetrie des Triplettzustandes zu ${}^3B_{1u}$ bestimmt werden.

Die Ursachen des bisher im Hochfeld fehlenden Nachweises von ${}^{14}\text{N}$ -ENDOR Übergängen im angeregten Triplettzustand konnte nicht abschließend geklärt werden. Da ${}^{14}\text{N}$ -ENDOR im Nullfeld nachgewiesen werden konnte, wird vorgeschlagen, einerseits andere Azaaromaten (Pyrimidin in Benzol, Pyrazin in Benzol) zu untersuchen, sowie den durch Anlegen eines äußeren Feldes möglichen kontinuierlichen Übergang vom Nullfeld zum Hochfeld durchzuführen, um Aufschluß über die Bedingungen von ENDOR in unterschiedlichen äußeren Feldern zu erhalten.

Außer der Feinstruktur, dem g-Tensor und der Hyperfeinstruktur konnten Levelanticrossing und Crossrelaxationen im angeregten Triplettzustand von Chinoxalin und Dichlorbenzol beobachtet werden. Die Linienbreiteneffekte der LAC-Linien wurden zur Optimierung der Kristallorientierung ausgenutzt.

Von besonderem Interesse ist die durch den optischen Pumpzyklus erreichbare Kernspinpolarisation der Bromkerne analog zum optischen Pumpen in Festkörpern. Durch den optischen Nachweis von Brom-Quadrupolresonanz sollte damit auch der Nachweis von Kernspinsystemen geringer Konzentration im Singulettzustand möglich sein.

10. LITERATURVERZEICHNIS ⁺)

- | | | |
|------|--|--|
| [1] | C.A.Hutchison Jr. u. B.W.Mangum | J.C.P. <u>29</u> , 952 (1958) |
| [2] | G.C.Nieman u. D.S.Tinti | J.C.P. <u>46</u> , 1432 (1967) |
| [3] | A.M.P.Goncalves u. C.A.
Hutchison Jr. | J.C.P. <u>49</u> , 4235 (1968) |
| [4] | M.J.Buckley u. C.B.Harris | J.C.P. <u>56</u> , 137 (1972) |
| [5] | C.B.Harris u. M.J.Buckley | Advances in Nuclear
Quadrupole Resonance
Vol. 2, Heyden (1975) |
| [6] | J.Schmidt u. J.H.v.d.Waals | C.P.L. <u>2</u> , 640 (1967) |
| [7] | S.P.McGlynn, T.Azumi u.
K.Kinoshita | Molecular Spectroscopy
of the Triplet State
Prentice Hall (1969) |
| [8] | K.P.Dinse u. C.Winscom | subm. to J.C.P. |
| [9] | W.S.Veeman, A.L.J.v.d.Poel u.
J.H.v.d.Waals | Mol.Phys. <u>29</u> , 225 (1975) |
| [10] | F.Schneider u. M.Plato | Elektronenspinresonanz
Thimig (1971) |
| [11] | M.A.El-Sayed | Annual Rev.of Phys.Chem.
<u>26</u> , 235 (1975) |
| [12] | M.I. Sharnoff | J.C.P. <u>46</u> , 3263 (1967) |
| [13] | A.L.Kwiram | C.P.L. <u>1</u> , 272 (1967) |
| [14] | M.Sharnoff u.E.P.Iturbe | J.C.P. <u>62</u> , 145 (1975) |
| [15] | J.A.Mucha u.D.W.Pratt | C.P.L. <u>30</u> , 181 (1975)
J.C.P. <u>66</u> , 5356 (1977) |
| [16] | G. Kothandaraman, H.J.Yue u.
D.W.Pratt | J.C.P. <u>60</u> , 4605 (1974) |
| [17] | C.R.Chen, H.J.Yue u. D.W.Pratt | C.P.L. <u>20</u> , 339 (1973) |
| [18] | G. Kothandaraman, H.J.Yue u.
D.W.Pratt | J.C.P. <u>61</u> , 2102 (1974) |
| [19] | G. Kothandaraman, D.W. Pratt u.
D.S.Tinti | J.C.P. <u>63</u> , 3337 (1975) |
| [20] | H.Veenliet u. D.A.Wiersma | J.C.P. <u>60</u> , 704 (1974) |
| [21] | I.Y.Chan u. B.A.Heath | C.P.L. <u>46</u> , 164 (1977) |

- [22] A.L.Kwiram M.T.P. Int.Rev.Science
Vol. 4, 271, Butterworth
London 1972
- [23] L.Kevan u. L.D.Kispert Electron Spin Double
Resonance Spectroscopy
Wiley, New York 1976
- [24] R.H.Clarke u. C.A.Hutchison Jr. J.C.P. 54, 2962 (1971)
- [25] H.Blok, J.A.Kooter u. J.Schmidt C.P.L. 30, 160 (1975)
- [26] C.B.Harris, D.S.Tinti, M.A.El-Sayed u. A.H.Maki C.P.L. 4, 499 (1967)
- [27] M.J.Buckley, C.B.Harris u. A.H.Maki C.P.L. 4, 591 (1970)
- [28] L.W.Dennis u. D.S.Tinti J.C.P. 62, 2015 (1974)
- [29] I.Y.Chan u. J.H.v.d.Waals C.P.L. 20, 157 (1973)
- [30] J.Schmidt u. J.H.v.d.Waals C.P.L. 3, 546 (1969)
- [31] W.Fröhling Diplomarbeit FU Berlin
1977
- [32] M.J.Buckley u. C.B.Harris C.P.L. 5, 205 (1970)
- [33] R.M.Hochstrasser, G.W.Scott u. A.H.Zewail J.C.P. 58, 393 (1973)
- [34] J.H.Lichtenbelt, J.C.F.M.Fre-meyer, H. Veenvliet u. D.A.Wiersma C.P. 10, 107 (1975)
- [35] K.Itoh, T. Zentoh u. H.Kawakami J.Lum. 12/13, 397
(1976)
- [36] J.H.Lichtenbelt, J.C.F.M.Fre-meyer u. D.A.Wiersma C.P. 18, 93 (1976)
- [37] M.Sharnoff Mol.Cryst. 9, 265 (1969)
- [38] M.Schwoerer u. H.C.Wolf Proc. XIV Coll. Ampere
1966, North Holland
(1967)
- [39] U.Konzelmann, D.Kilpper u. M. Schworer Z.Naturf. 30a, 754 (1975)
- [40] G. Kothandaraman u. D.S.Tinti C.P.L. 19, 225 (1972)
- [41] C.T.Lin J.Lum. 12/13, 375 (1976)
- [42] T.H.Cheng, N.Hirota u. S.W.Mao C.P.L. 15, 279 (1972)

- [43] T.H.Cheng, N.Hirota J.C.P. 56, 5019 (1972)
- [44] M.A.El-Sayed J.C.P. 54, 680 (1970)
- [45] E.Boroske Dissertation FU Berlin
1976
- [46] H.Seydel Z.Phys. 165, 239 (1961)
- [47] J.Mucha u. D.W.Pratt J.C.P. 66, 5339 (1977)
- [48] W.G.Pfann Zone Melting
J. Wiley, N.Y., 1966
- [49] K.W.Benz Dissertation
Stuttgart 1970
- [50] S.Bezzi u. V.Croatto Gazz.Chim.Ital. 72,
318 (1942)
- [51] G.Castro u. R.M.Hochstrasser J.C.P. 46, 3617 (1967)
J.C.P. 45, 4352 (1966)
- [52] S.J.Sheng u. M.A.El-Sayed C.P.L. 34, 216 (1975)
- [53] J.H.v.d.Waals u. M.S.de Groot The Triplet State
Beirut Symposium 1967
Cambridge University
Press (1967)
- [54] K.W.H.Stevens Proc.Roy.Soc. 214,
237 (1952)
- [55] P.Ehret u. H.C.Wolf Z.Naturf. 23a, 1740
(1968)
- [56] C.A.Hutchison u. G.A.Pearson J.C.P. 47, 520 (1967)
- [57] C.A.Hutchison u. J.V.Nicholas J.C.P. 53, 1966 (1970)
G.W.Scott
- [58] C.A.Hutchison u. G.A.Pearson J.C.P. 43, 2545 (1965)
- [59] A.Carrington u. A.D.McLachlan Introduction to Mag-
netic Resonance
Harper u. Row (1969)
- [60] Alle Programme wurden von M. Plato, Institut für Molekül-
physik, erstellt
- [61] A.Lund u. T.Vänn^ogård J.C.P. 43, 2979 (1965)
- [62] D.S.Schonland Proc.Phys.Soc. 73,
788 (1959)

- [63] A.Carrington u. A.D.McLachlan Introduction to Magnetic Resonance
Harper u. Row (1969)
- [64] H.M.McConnell u. J.Strathdee Mol.Phys. 2, 129 (1959)
- [65] K.P.Dinse u. C.Winscom Proc. XIX Coll. Amp. 1976
- [66] C.T.Lin u. M.A.El-Sayed C.P. 5, 315 (1974)
- [67] A.K.Wilkerson, J.B.Chodak u. M.A.El-Sayed C.P.L. 25, 464 (1974)
- [68] D.Schweitzer, J.Zulich u. A.H.Maki C.P.L. 18, 24 (1973)
- [69] H.Auwetter, D.Schmidt u. H.C.Wolf C.P. 5, 382 (1974)
- [70] R.F.Tipswood, E.L.Wilkinson u. W.G.Moulton J.C.P. 41, 2854 (1964)
- [71] R.Schmidberger u. H.C.Wolf C.P.L. 16, 402 (1972)
- [72] A.M.Nishimura, A.H.Zewail u. C.B.Harris J.C.P. 63, 1919 (1975)
- [73] A.Abragam The Principles of Nuclear Magnetism
Clarendon (1973)
- [74] J.S.Vincént u. A.H.Maki J.C.P. 39, 3088 (1963)
- [75] J.S.Vincent J.C.P. 52, 3714 (1970)
- [76] V.Zimmermann, H.C.Wolf u. M.Schwoerer C.P.L. 31, 406 (1975)
- [77] M.J.Buckley, C.B.Harris u. R.M.Panos J.A.C.S. 94, 3692 (1972)
- [78] U.Konzelmann u. M.Schwoerer C.P.L. 18, 143 (1972)
- [79] S.Yamauchi, K.Matsuzaki u. T.Azumi J.Lum.12/13, 369 (1976)
- [80] H.Dörner u. D.Schmidt C.P. 13, 469 (1976)
- [81] C.B.Harris, D.S.Tinti, M.A.El-Sayed u. A.H.Maki C.P.L. 4, 409 (1969)
- [82] L.Pauling The Nature of the Chemical Bond
Cornell University Press (1963)

- [83] H.M.McConnell J.C.P. 24, 764 (1956)
- [84] G.Vincow J.C.P. 75, 3400 (1971)
- [85] P.Ehret u. H.C.Wolf Z.Naturf. 23a, 1740 (1968)
- [86] E.Heilbronner u. H.Bock Das HMO-Modell und seine Anwendung
Verlag Chemie (1968)
- [87] M.Plato priv. Mitteil.
- [88] J.S.Vincent J.C.P. 54, 2237 (1971)
- [89] K.P.Dinse u. C.Winscom priv. Mitteil.
- [90] A.Streitwieser, Jr. Molecular Orbital Theory
J.Wiley (1961)
- [91] F.Gerson Hochauflösende ESR-Spektroskopie
Verlag Chemie (1967)
- [92] W.Derbyshire Mol.Phys. 5, 225 (1962)
- [93] B.J.McClelland Chem.Rev. 64, 301 (1964)
- [94] J.Schmidt priv. Mitteil.
- [95] J.S.Hyde Proc.Int.Conf.Magn.Res. in Biol.Syst.
Stockholm 1966
- [96] V.Zimmermann Dissertation
Stuttgart 1974
- [97] D.Stehlik in "Excited States"
Hrsg. E.C.Lim
Academic Press (im Dr.)
- [98] H.Schuch Frühjahrstagung der
DPG, Köln 1975
- [99] G.Breit Rev.Mod.Phys. 5, 91 (1933)
- [100] R.W.Wood u. A.Ellet Proc.Roy.Soc. 103 (1923)
- [101] W.Hanle Z.Phys. 30, 93 (1924)
- [102] C.A.van't Hoff, J. Schmidt, P.J.F.Verbeek u. H.v.d. Waals C.P.L. 21, 437 (1973)

- [103] N.Bloembergen, S.Shapiro,
P.S.Pershan u. J.O.Artsman Phys. Rev. 114, 445
(1959)
- [104] M.Goldman Phys.Rev. 138, A 1668
(1965)
- [105] L.F.Mollenauer, W.B.Grant u.
C.D.Jeffries Phys.Rev.Lett. 20,
488 (1968)
- [106] J.Schmidt, D.A.Antheunis u.
J.H.v.d.Waals Mol.Phys. 22, 1 (1971)
- [107] C.A.Hutchison, Jr. u.
B.W.Mangum J.C.P. 34, 908 (1961)

Abkürzungen

J.C.P. = J.Chem.Phys.

C.P.L. = Chem.Phys.Lett.

C.P. = Chem. Phys.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. K. Möbius am Institut für Molekülphysik des FB 20 der FU Berlin angefertigt und betreut.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Spektroskopie organischer Moleküle" für viele Anregungen, Diskussionen und Hilfen.

Mein besonderer Dank aber gilt Herrn Dr. Plato für fruchtbare Diskussionen zur Theorie und für die Konzeption und Erstellung der grundlegenden Rechenprogramme.

Mit Herrn Dr. Dinse führte ich viele klärende Diskussionen.

Herrn H. Zimmermann (MPI für Medizinische Forschung, Heidelberg) danke ich für die zonengereinigten Substanzen Chinoxalin und DBB und Herrn G. W. Canters (Universität Leiden) für das Überlassen des Rechenprogramms zur Berechnung der anisotropen HFS.

Ich danke auch den Mechanikern der Institutswerkstatt für umfangreiche und qualifizierte Arbeiten am experimentellen Aufbau, sowie all denjenigen, die bei der Erstellung der Arbeit behilflich waren.

Die Arbeit wurde durch Sach- und Personalmittel der DFG im Rahmen des SFB 161 gefördert.

Berlin, Juli 1977

LEBENS LAUF

Christian von Borczyskowski

- 11.7.1946 geboren in Husum,
Eltern: Sigismund und Adelheid v. B. (Lehrer)
- 1953 - 1957 Volksschule Gronau / Westf.
- 1957 - 1966 Werner-von-Siemens-Gymnasium Gronau / Westf.
- 1966 - 1968 Wehrdienst
- 1969 Heirat: Sabine (geb. Kurth), Lehrerin
- 1975 Geburt der Söhne Tilman und Daniel
- 1968 - 1970 Studium der Physik an der Universität Bonn
- 1968 Industriepraktikum Philips / Krefeld
- 1970 Vordiplom Physik in Bonn
- 1970 - 1972 Studium der Physik an der FU Berlin
- 1971 - 1972 Diplomarbeit "EPR- und ENDOR-Untersuchungen
an Silizium-organischen Verbindungen"
unter der Betreuung von Prof. Dr. K. Möbius,
Institut für Molekülphysik der FU Berlin
- Jan. 1973 Diplom
- April 73-Mai 77 Wiss. Mitarbeiter im SFB 161
- seit Mai 77 Wiss. Ass. FB Physik der FU

Meine akademischen Lehrer waren:

Puff, Penselin, Paul, Knop, Hirzebruch, Vogel, Sandhas, Dietz,
Haug, Kleinert, Neukirch, Wedemeyer, Schindler, Moesta,
Matthias, Hamprecht, Tiemann, Recknagel, Lindenberger, Möbius,
Bennemann.

Berlin, Juli 1977

